This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

RECUEIL

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE M. ÉBELMEN.

L'Éditeur de cet ouvrage se réserve le droit de le traduire ou de le faire traduire en toutes langues. Il poursuivra, en vertu des Lois, Décrets et Traités internationaux, toutes contrefaçons, soit du texte, soit des gravures, ou toutes traductions faites au mépris de ses droits.

Le dépôt légal de cet ouvrage a été fait à Paris dans le cours du mois d'août 1855, et toutes les formalités prescrites par les Traités sont remplies dans les divers États avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.

Tout exemplaire du présent ouvrage qui ne porterait pas, comme ci-dessous, la griffe du Libraire-Éditeur, sera réputé contrefait. Les mesures nécessaires seront prises pour atteindre, conformément à la loi, les fabricants et les débitants de ces exemplaires.

Mallet-Bachelier

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12

RECUEIL

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE M. ÉBELMEN,

Ingénieur en chef au Corps impérial des Mines, Professeur de Docimasie à l'École des Mines de Paris,
Administrateur de la Manufacture impériale de Porcelaine de Sèvres
Membre de la Commission française à Londres en 1851.

REVU ET CORRIGÉ

PAR M. SALVÉTAT,

Chimiste de la Manufacture impériale de Porcelaine de Sèvres,
Professeur à l'École centrale des Arts et Manufactures,
Membre suppléant dans la Commission française pour l'Exposition universelle de Londres,
Membre titulaire du Jury à l'Exposition universelle de Paris

PRÉCÉDÉ D'UNE

NOTICE SUR M. ÉBELMEN,

PAR M. E. CHEVREUL,

Membre de l'Institut.

TOME PREMIER.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Augustins, 55.

1855

(L'Éditeur de cet Ouvrage se réserve le droit de traduction.)

19f. a. 2.

TABLE SOMMAIRE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE PREMIER VOLUME.

Pages.

PREMIÈRE PARTIE. — Recherches de chimie.

Première division. — *Travaux de chimie proprement dite.*

I. — Recherches sur quelques composés de l'urane..... 1

II. — Sur la composition chimique de la pechblende..... 41

III. — Sur un nouveau chlorure de titane et sur quelques autres combinaisons de ce métal..... 48

IV. — Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers..... 61

V. — Sur l'hyalite artificielle et l'hydrophane..... 102

VI. — Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux..... 105

VII. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales. (*Premier Mémoire.*)..... 125

VIII. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. (*Deuxième Mémoire.*). 158

IX. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. (*Troisième Mémoire.*). 201

X. — Sur la précipitation par voie sèche..... 210

Deuxième division. — *Procédés divers d'analyse chimique.*

I. — Moyen de reconnaître la présence du sélénium dans le soufre..... 226

II. — Nouveau moyen d'analyser les minerais de manganèse. 227

Pages.

III. — Nouvelle méthode d'analyser les minerais de manganèse. 229

IV. — Description d'un nouveau procédé d'analyse chimique.. 232

V. — Note sur le dosage du manganèse..... 238

VI. — Sur un nouveau mode d'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses..... 239

VII. — Sur la séparation de la magnésie des alcalis, et sur l'analyse des minéraux alcalifères..... 249

TROISIÈME DIVISION — *Résultats d'analyses minérales et d'analyses organiques.*

I. — Analyses de minéraux et de matières minérales d'origine inorganique :

1. Sur un nouveau sous-sulfate de fer trouvé à Ronchamp..... 257
2. Analyse d'un péridot trouvé dans le haut fourneau de Seveux..... 258
3. Examen des produits de l'altération spontanée des houilles pyriteuses des mines de Corcelles..... 259
4. Analyse de minerais de manganèse..... 267
5. Analyses de minerais de fer..... 284
6. Analyse d'une cadmie du haut fourneau de Treveray (Meuse)..... 304
7. Analyses de calcaires..... 304
8. Composition chimique de wolfram..... 306
9. Analyse du cuivre gris de Mouzaïa..... 312
10. Analyse du kupfernickel d'Ayer..... 319
11. Rapport adressé à M. le Ministre des Travaux publics sur l'existence du platine dans certains minerais du département de l'Isère..... 320
12. Rapport sur les causes de l'altération des plombs employés comme chéneaux sur les bâtiments du Ministère de la Guerre..... 326

II. — Analyses de minéraux d'origine organique; analyse élémentaire de quelques bitumes minéraux..... 331

III. — Analyses d'eaux naturelles..... 344

Pages.

DEUXIÈME PARTIE. — CÉRAMIQUE.

PREMIÈRE DIVISION. — *Recherches d'analyse et de synthèse.*

I. — Recherches sur la composition des matières employées en Chine à la fabrication et à la décoration de la porcelaine. (*Premier Mémoire.*)..... 347

II. — Recherches sur la composition des matières employées en Chine à la fabrication et à la décoration de la porcelaine. (*Deuxième Mémoire.*)..... 377

III. — Recherches sur la composition des matières employées en Chine à la fabrication et à la décoration de la porcelaine. (*Troisième Mémoire.*)..... 431

DEUXIÈME DIVISION. — *Rapports sur l'industrie céramique.*

I. — Rapport fait au nom de la Commission française du Jury international pour l'Exposition de Londres, en 1851. 456

II. — Rapports faits à la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale :

1. Sur le procédé de cuisson de la porcelaine dure avec la houille, employé par M. Vital-Roux..... 575
2. Sur un procédé relatif à la marbrure du verre et des pâtes céramiques, inventé par M. Fournier.. 583
3. Sur un nouveau procédé de dorure de la porcelaine, présenté par M. Grenon..... 584
4. Sur le fer contre-oxydé de M. Pàris..... 585
5. Sur les procédés employés par M. Bapterosses pour la fabrication des boutons en pâte céramique.... 588
6. Sur divers procédés inventés par M. de Saint-Amans pour le perfectionnement des arts céramiques... 593

TABLE ALPHABÉTIQUE ET RAISONNÉE DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES DEUX VOLUMES..... 601

RECUEIL

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ÉBELMEN.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES DE CHIMIE.

PREMIÈRE DIVISION.

TRAVAUX DE CHIMIE PROPREMENT DITE.

I.

Recherches sur quelques composés de l'urane.

Les recherches qui font le sujet de ce Mémoire avaient pour but l'étude des composés principaux fournis par l'urane, et j'avais à peu près terminé l'examen d'un assez grand nombre de sels formés par l'oxyde jaune de ce métal, lorsque M. Peligot a fait connaître ce résultat très-remarquable et tout à fait inattendu, que l'urane était composé d'oxygène et d'un radical métallique qu'il a désigné sous le nom d'uranium. M. Peligot annonçait en même temps que l'urane, en s'unissant à une quantité d'oxygène égale à la moitié de celle qu'il contenait déjà, formait la base des sels

jaunes d'urane, et que la composition de ceux-ci devait faire considérer l'urane comme y jouant le rôle d'un métal. L'urane entrerait, au contraire, comme oxyde basique dans la composition des sels verts (1).

J'avais commencé l'étude des sulfates verts d'urane lorsque M. Peligot a annoncé sa découverte; je n'ai pas continué ce travail, et je me contenterai d'indiquer les premiers résultats que j'ai obtenus, et qui sont bien d'accord avec la manière de voir de M. Peligot sur la constitution des sels verts d'urane.

L'urane a été extrait de la pechblende. Le minerai que j'ai employé contenait, outre l'oxyde d'urane, de la galène, du fer arsenical et sulfuré, du cuivre gris, du cuivre sulfuré et du cuivre carbonaté, mais point de nickel ni de cobalt. Tous ces minéraux se trouvent dans une gangue de carbonates de chaux, de magnésie et de manganèse. La matière a été traitée d'abord par l'acide hydrochlorique faible pour dissoudre les carbonates, lavée à l'eau bouillante, puis chauffée avec du charbon à une haute température : on se débarrasse ainsi d'une partie du soufre et de l'arsenic. En traitant la masse refroidie par l'acide hydrochlorique concentré, on dissout du fer, du plomb, et même une certaine quantité de cuivre, sans enlever d'urane, dont l'oxyde a été réduit par le charbon. La matière, lavée à grande eau, est soumise à un grillage qui en expulse le reste du soufre et une nouvelle quantité d'arsenic. On l'attaque alors par l'acide nitrique qui dissout, avec l'urane, du cuivre, du plomb, du fer, de l'arsenic et même de l'antimoine. La partie insoluble dans l'acide nitrique est un mélange de sable siliceux et de peroxyde de fer (2). En rapprochant jusqu'à siccité la liqueur nitrique et reprenant par l'eau bouillante, on sépare

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XIII, page 417.

(2) Le fer existe dans la pechblende à l'état de fer arsenical, qui est, comme on le sait, inattaquable par l'acide hydrochlorique, et que la calcination en vase clos ne décompose que partiellement.

la presque totalité du fer et de l'arsenic à l'état d'arséniate de peroxyde; le plomb et le cuivre sont séparés par l'hydrogène sulfuré. Pour enlever les dernières traces d'arsenic, il faut, après avoir fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux, la sursaturer d'hydrogène sulfuré, qui précipite complétement l'arsenic à l'état d'orpiment. La liqueur ne contient plus que du nitrate et du sulfate d'urane, avec une petite quantité d'oxyde de fer. Par la concentration de la liqueur, on sépare une nouvelle proportion de fer, et l'on obtient par refroidissement une abondante cristallisation de nitrate d'urane en grands prismes qu'il est facile de séparer de l'eau mère. On le purifie par une nouvelle cristallisation : le sel ainsi obtenu peut servir à la préparation de tous les sels d'urane.

Les eaux mères, séparées du nitrate d'urane, ont été traitées de la manière suivante : On y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque qui séparent les dernières traces de peroxyde de fer et d'alumine, puis on précipite la liqueur filtrée par un excès d'ammoniaque. On calcine le précipité, qui contient, outre l'uranate d'ammoniaque, les bases terreuses ou métalliques (chaux, magnésie, manganèse) qui pouvaient se trouver encore en très-petite quantité dans la liqueur; le produit de la calcination est laissé en digestion à froid avec de l'acide hydrochlorique de force moyenne, qui dissout les oxydes étrangers et un peu d'urane. Le résidu, bien lavé, est employé à préparer du nitrate d'urane cristallisé.

Je décrirai successivement les divers composés de l'urane dans l'ordre où je les ai étudiés, en commençant par l'oxalate uranique dont l'analyse m'a servi à déterminer le poids atomique du métal.

Oxalate uranique.

Ce sel se prépare aisément en précipitant une dissolution concentrée de nitrate d'urane par une solution concentrée et

chaude d'acide oxalique. On obtient d'abord un magma visqueux qui se transforme, après quelque temps, en une poudre cristalline d'un jaune clair, qui gagne le fond du vase. On jette le précipité sur un filtre, et on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne colore plus le papier de tournesol qu'en rouge vineux, comme le fait la dissolution de tous les sels neutres d'urane. L'eau de lavage entraîne une quantité notable d'oxalate d'urane.

On peut, si l'on veut, purifier le sel par cristallisation, en le traitant par l'eau bouillante et abandonnant la liqueur au refroidissement : le sel se dépose en croûtes cristallines; mais ce moyen est peu commode quand on veut obtenir des quantités un peu considérables de sel, en raison de sa faible solubilité.

Cent parties d'eau dissolvent 0,8 d'oxalate d'urane à la température de 14 degrés, et 3, 4 parties à la température de 100 degrés. Il est un peu plus soluble dans les acides forts que dans l'eau pure; mais l'acide oxalique concentré précipite tous les sels simples d'oxyde jaune d'urane, même le sulfate. Il se dissout en grande proportion dans les liqueurs qui contiennent des oxalates alcalins, et il forme des sels doubles qui cristallisent par refroidissement.

Desséché à l'air, à la température ordinaire, l'oxalate d'urane est une poudre jaune qui ressemble à la fleur de soufre. Lorsqu'on l'expose à une température de 100 à 120 degrés, il perd, sans changer d'aspect, une certaine quantité d'eau, qu'il reprend à la température ordinaire, comme le prouve l'expérience suivante :

1^{gr},978, exposés à une température de 110 degrés jusqu'à ce que leur poids devînt constant, pesaient 1^{gr},802; perte, 0^{gr},176. Les 1^{gr},802, exposés à l'air du soir au lendemain, pesaient 1^{gr},978.

Chauffé à 300 degrés, l'oxalate d'urane brunit et se transforme presque instantanément en urane, en dégageant de l'eau et de l'acide carbonique.

D'après M. Berzelius, l'oxalate jaune d'urane a la composition suivante :

Deutoxyde d'urane.....	70,76
Acide oxalique.....	16,73
Eau.....	12,51
	100,00

et sa formule serait, en admettant dans l'oxyde jaune d'urane 2 atomes d'urane et 3 d'oxygène,

$$3(C^2O^3), U^2O^3, 9(HO).$$

J'ai fait l'analyse de ce sel en le desséchant avec soin à 100 degrés, le pesant dans un tube fermé, et le traitant, au moyen de l'oxyde de cuivre, par les procédés ordinaires de l'analyse organique.

I.	Matière employée.....	5gr,378
	Eau.....	0,266
	Acide carbonique.....	1,215
II.	Matière employée.....	2,800
	Eau.....	0,141
	Acide carbonique.....	0,650

En dosant l'oxyde jaune d'urane par différence, on trouve, pour la composition du sel desséché à 100 degrés :

	I.	II.	Moyenne.
Acide oxalique.....	18,49	18,97	18,73
Oxyde jaune d'urane....	76,57	76,00	76,29
Eau.....	4,94	5,03	4,98
	100,00	100,00	100,00

On peut s'assurer facilement que les quantités d'oxygène contenues dans l'acide oxalique et dans l'eau sont entre elles comme 3 : 1.

Si nous admettons que le sel analysé soit neutre, et que la base de ce sel soit représentée par 1 équivalent d'*urane* et 1 équivalent d'oxygène, supposition que je discuterai un

peu plus loin, on trouvera, pour l'équivalent de l'oxyde jaune d'urane,

$$U^2O^3 = 1809,9.$$

Mais ce nombre n'est évidemment qu'une première approximation : pour obtenir le poids atomique avec une précision suffisante, j'ai fait une série d'expériences inverse de celle que je viens de décrire ; j'ai déterminé le poids de l'urane métallique produit dans la décomposition de l'oxalate desséché à 100 degrés, en opérant de la manière suivante :

L'oxalate que j'ai employé avait été préparé comme il suit : je décomposais par la chaleur, dans un creuset de platine, l'oxalate provenant de la précipitation du nitrate par l'acide oxalique. La poussière métallique d'un rouge de cuivre obtenue était mise en digestion pendant plusieurs heures avec de l'acide hydrochlorique concentré, lavée ensuite à grande eau, et traitée de nouveau par l'acide nitrique. On faisait cristalliser le nitrate, et l'on décomposait de nouveau les cristaux par l'acide oxalique bouillant ; le précipité, lavé successivement par décantation et sur le filtre, peut être considéré comme absolument pur, et les essais les plus minutieux ne m'ont donné aucune trace de substances étrangères. J'ai recherché également s'il restait dans le sel de l'acide nitrique, en suivant le procédé de dosage de l'azote de M. Dumas ; en opérant sur $5^{gr},50$ de sel, j'ai obtenu $0^{cc},4$ de gaz insoluble dans la potasse : une opération faite à blanc m'a fourni la même quantité de gaz.

L'oxalate, desséché à l'air, était introduit dans un petit ballon de platine, de 60 à 70 centimètres cubes de capacité, dont on prenait la tare. On adaptait ensuite au col du ballon un bouchon percé de deux trous pour donner passage à deux tubes qui doivent servir à faire passer un courant d'air sec dans l'appareil. Le ballon était placé dans un bain d'eau salée en ébullition, et l'on y faisait circuler un courant d'air sec pendant deux ou trois heures. On laisse refroidir en desséchant l'air qui rentre dans le ballon, et on le pèse fermé

quand il est revenu à la température ordinaire. On répète cette opération jusqu'à ce que deux pesées successives du ballon de platine ne diffèrent plus de 1 milligramme; on le fait alors rougir sur une lampe à esprit-de-vin à double courant, et l'on fait arriver dans son intérieur un courant d'hydrogène sec, préparé par le zinc distillé et de l'acide sulfurique pur. Il faut que l'urane se refroidisse complétement dans l'hydrogène, avant de laisser rentrer l'air dans le ballon; autrement, la masse s'échauffe et absorbe de l'oxygène. Lorsque l'urane contenu dans le ballon a été chauffé au rouge cerise dans l'hydrogène, il est beaucoup moins oxydable que quand la décomposition de l'oxalate se fait à une basse température. Au reste, je chauffais à deux ou trois reprises l'urane dans l'hydrogène, et je m'assurais ainsi que le poids du ballon de platine n'avait pas varié.

Les mêmes expériences m'ont permis de déterminer la composition de l'oxyde vert d'urane. Quand le poids du métal était connu, je faisais arriver dans le ballon, chauffé au rouge, un courant d'oxygène, jusqu'à ce que son poids devînt constant. Comme vérification, je réduisais ensuite l'oxyde par l'hydrogène.

Après chaque opération, le ballon de platine était pesé. Son poids variait, d'une expérience à l'autre, d'une quantité qui n'a jamais dépassé 3 milligrammes, mais dont il fallait tenir compte dans le calcul du poids atomique.

L'urane obtenu par la distillation de l'oxalate est une poudre cristalline d'un rouge de cuivre ayant l'éclat métallique. Lorsqu'on a oxydé l'urane par l'oxygène, et qu'on le réduit ensuite par l'hydrogène, il se présente sous forme de petites masses d'un rouge sombre, mais sans aucun éclat métallique.

J'ai calculé le poids atomique de l'urane en adoptant pour ceux du carbone et de l'hydrogène les nombres 75 et 12,5. J'ai tenu compte aussi, dans chaque expérience, de l'air déplacé par l'oxalate d'urane, l'urane métallique et l'oxyde vert.

La détermination des densités de ces trois corps m'a donné :

Densité de l'urane	10,15
Oxyde vert (oxalate décomposé au contact de l'air)	7,31
Oxalate d'urane	2,98

Voici le tableau des expériences :

	gr	Poids ramené au vide. gr
I. Poids de l'oxalate desséché à 100 degrés	10,1600	10,1644
Urane	7,2930	7,2939
II. Oxalate (même préparat. que le précéd.)	12,9930	12,9985
Urane	9,3300	9,3312
Chauffé dans un courant d'oxygène	9,6980	9,6997
Oxygène absorbé		0,3685
III. Oxalate (même préparation)	11,7955	11,8007
Urane	8,4680	8,4690
Oxydé par l'oxygène	8,7950	8,7966
Oxygène		0,3275
IV. Oxalate dissous dans l'eau bouillante et précipité par refroidissement	9,9880	9,9923
Urane	7,1720	7,1731
Chauffé dans l'oxygène	7,4530	7,4543
Oxygène		0,2812
V. Oxalate (nouvelle préparation)	11,0840	11,0887
Urane	7,9600	7,9610
Oxyde vert	8,2700	8,2715
Oxygène		0,3105
VI. Oxalate (même préparation)	10,0790	10,0830
Urane	7,2380	7,2389
VII. Oxalate (même préparation)	6,7910	6,7940
Urane	4,8760	4,8766
VIII. Oxalate (nouvelle préparation)	16,0525	16,0594
Urane	11,5275	11,5290
Oxyde vert	11,9800	11,9821

Ces expériences donnent, pour le poids atomique de l'urane, les nombres suivants :

I.	1683,4
II.	1685,7
III.	1684,0
IV.	1685,6
V.	1686,2
VI.	1686,2
VII.	1684,9
VIII.	1685,9

En excluant les nombres fournis par les expériences I et III, qui donnent les résultats les plus faibles, et prenant la moyenne des six autres, on trouvera pour le poids atomique de l'urane le nombre (U^2O^2) = 1685,75.

L'atome d'uranium pèserait 742,875.

Un atome d'urane contient :

2 atomes d'uranium....	1485,75	88,13
2 atomes d'oxygène....	200,00	11,87
	1685,75	100,00

L'oxyde d'urane qui entre dans la composition des sels jaunes est formé de

1 atome d'urane (U^2O^2).	1685,75	94,40	100,00
1 atome d'oxygène....	100,00	5,60	5,97
U^2O^3	1785,75	100,00	105,97

ou de

2 atomes d'uranium...	1485,75	83,20	100,00
3 atomes d'oxygène...	300,00	16,80	20,19
U^2O^3 =	1785,75	100,00	120,19

La composition de l'oxyde vert se déduira des expériences II, III, IV, V, VIII, qui donnent :

	II.	III.	IV.	V.	VIII.
Urane....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxygène..	3,95	3,86	3,92	3,90	3,93

Ces nombres prouvent que l'oxyde vert renferme, combiné à l'urane, les deux tiers de l'oxygène combiné de même à l'urane dans l'oxyde jaune, et que l'on doit représenter sa formule par U^3O^4 ou U^2O^3, UO, qui donne :

3 atomes d'urane.....	5057,25	96,18	100,00
2 atomes d'oxygène.....	200,00	3,82	3,98
	5257,25	100,00	103,98

ou

3 atomes d'uranium...	2228,675	84,79	100,00
4 atomes d'oxygène...	400,000	15,21	17,94
	2628,675	100,00	117,94

Cent d'oxyde vert correspondent à 101,91 d'oxyde jaune. Les nombres que j'ai rapportés prouvent que l'oxyde vert d'urane est un composé bien défini, et confirment la relation admise par M. Berzelius entre les quantités d'oxygène contenues dans l'oxyde vert et l'oxyde jaune (1). L'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde vert, dont je parlerai un peu plus loin, me paraît établir qu'il doit être considéré comme une combinaison d'urane et d'oxyde jaune.

La composition de l'oxalate d'urane devient, d'après le nombre que nous avons adopté pour l'équivalent de l'urane :

		Calculé.	Trouvé.
C^2O^3.....	450,00	19,15	18,73
U^2O^3.....	1785,75	76,07	76,29
HO.....	112,50	4,78	4,98
	2348,25	100,00	100,00

La formule de l'oxalate desséché à 100 degrés, puis exposé de nouveau à l'air à la température ordinaire, sera, d'après

(1) M. Arfwedson et M. Berzelius ont trouvé pour la composition de l'oxyde vert :

Urane.....	96,44	1 atome;
Oxygène....	3,56	1 atome.
	100,00	

Ils admettent pour celle de l'oxyde jaune :

Urane.....	94,76	2 atomes;
Oxygène....	5,24	3 atomes.
	100,00	

Le poids atomique de M. Berzelius, déduit de la composition de l'oxyde vert, est 2711,36. En admettant, comme je l'ai fait, 1 équivalent d'oxygène et 1 équivalent d'urane dans la base des sels jaunes, on en déduirait pour l'équivalent de l'urane le nombre 1807,57.

l'expérience rapportée page 5,

$$C^2O^3, U^2O^3, 3(HO),$$

qui donne :

C^2O^3.....	450,00	17,47
U^2O^3.....	1785,75	69,43
3(HO)....	337,50	13,10
	2573,25	100,00

J'ai comparé le poids atomique de l'urane déduit de la calcination dans l'hydrogène de l'oxalate à 3 équivalents d'eau, avec celui que j'ai admis. Voici les données de l'expérience :

13gr,875 d'oxalate exposés à l'air jusqu'à ce que leur poids fût devenu invariable, ont laissé par distillation dans l'hydrogène :

Urane.... 9gr,083.

En ramenant les deux pesées au vide, on trouve que le poids de l'atome déduit de la formule $C^2O^3, U^2O^3, 3(HO)$ serait 1680,7. Il n'existe qu'une bien faible différence entre ce nombre et celui qui a été déterminé plus haut; elle tient très-probablement à l'eau hygrométrique condensée par l'oxalate, en sus de ses 3 équivalents d'eau de cristallisation.

Oxyde uranique U^2O^3.

Ce composé n'avait pas encore été isolé à l'état de pureté; on sait qu'en précipitant des dissolutions jaunes d'urane par les alcalis, le précipité retient toujours une certaine quantité du précipitant, qu'il est impossible de lui enlever par des lavages.

On obtient l'hydrate d'oxyde uranique pur de la manière suivante : Lorsqu'on expose à l'action de la lumière solaire une dissolution d'oxalate jaune d'urane, elle ne tarde pas à se troubler, et dépose, après quelque temps, une matière floconneuse d'un brun violacé. Il se dégage en même temps un gaz qui est un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de

carbone en proportions variables du commencement à la fin de l'expérience. Quand l'oxalate est pur, la liqueur se décolore complétement, s'éclaircit, et en même temps le précipité violacé commence à jaunir : la liqueur ne contient plus rien en dissolution, et tout l'acide oxalique a disparu. Le précipité, jeté sur un filtre et exposé à l'air jusqu'à complète dessiccation, se convertit très-rapidement en une matière d'un jaune serin, qui est l'hydrate d'oxyde uranique.

Cet hydrate est inaltérable à l'air et n'y absorbe pas d'acide carbonique. Chauffé avec précaution à une température qui ne dépasse pas 300 degrés, il perd complétement son eau, et se change en oxyde uranique anhydre dont la couleur est d'un beau rouge briqueté; chauffé au rouge, l'oxyde anhydre passe à l'état d'oxyde vert.

En calcinant l'hydrate uranique dans un petit tube, et faisant passer le gaz dans l'eau de baryte, on n'obtient pas de précipité, ce qui prouve que la matière ne retenait pas d'acide oxalique.

J'ai déterminé la composition de l'hydrate uranique par les expériences suivantes :

I. $0^{gr},959$ desséchés pendant plusieurs jours dans le vide sec, et jusqu'à ce que leur poids devienne constant, pèsent $0^{gr},904$.

La couleur de l'hydrate passe du jaune serin au jaune un peu orangé.

Les $0^{gr},904$ chauffés au bain de sable jusqu'à 300 degrés et pesés à plusieurs reprises, ont donné, oxyde anhydre..... $0^{gr},845$.

Chauffés au rouge et transformés en oxyde vert. $0^{gr},829$.

II. $1^{gr},388$ d'une autre préparation, chauffés à 100 degrés dans un courant d'air sec, et jusqu'à ce que leur poids devînt constant, pesaient..... $1^{gr},306$.

L'hydrate a pris une teinte orangée claire.

Les $1^{gr},306$ desséchés à 300 degrés donnent, oxyde anhydre..... $1^{gr},228$.

Calcinés au rouge et changés en oxyde vert.. 1gr,203.

On tire de là, pour la composition de l'hydrate uranique :

	I.	II.	Moyenne.
Oxyde....	88,22	88,48	88,35
Eau.....	11,78	11,52	11,65
	100,00	100,00	100,00

La formule

$$U^2O^3, 2(HO)$$

donne :

U^2O^3.....	1785,75	88,81
2(HO).....	225,00	11,19
	2010,00	100,00

L'hydrate permanent dans le vide sec et dans l'air sec à la température de 100 degrés, renferme moitié moins d'eau que le précédent, et se trouve composé de :

U^2O^3.....	1785,75	94,18
HO.....	112,50	5,92
	1898,25	100,00

La facilité avec laquelle le précipité violet formé par l'action de la lumière solaire sur l'oxalate d'urane absorbe l'oxygène de l'air, rend son examen difficile. Pour éviter qu'il ne renferme un mélange d'hydrate uranique, il faut l'isoler de la liqueur avant la complète décomposition du sel, le laver à l'eau bouillante et le dessécher dans le vide sur un corps chaud. On obtient ainsi une matière noire très-cohérente, dont la cassure est conchoïde et éclatante, et qui ressemble beaucoup à certaines variétés de pechblende. Sa poussière est d'un noir pur. Chauffée dans un courant d'azote, elle se contracte légèrement sans changer d'aspect; mais sa poussière devient verte, et peut être chauffée à l'air sans varier de poids. Le précipité violet est donc un hydrate d'oxyde vert. Si le lavage à l'eau bouillante n'a pas été longtemps prolongé, le précipité retient une petite quantité d'acide oxalique, et, lorsqu'on le chauffe dans un courant

d'azote après dessiccation dans le vide, on obtient une matière dont la poussière est noire et qui, calcinée à l'air, devient verte en absorbant quelques millièmes seulement d'oxygène. Quelques expériences m'avaient porté à conclure que cet oxyde noir renfermait moitié moins d'oxygène que l'oxyde uranique. Pour m'assurer de sa véritable composition, je faisais passer sur l'hydrate desséché au vide et chauffé dans un tube un courant d'azote préparé par l'air, la ponce alcaline et le cuivre métallique, et je disposais à la suite du tube à calcination deux tubes en U contenant, l'un de la ponce sulfurique, l'autre de la ponce alcaline. J'ai reconnu ainsi que l'acide carbonique absorbé par l'alcali, et qui provenait de l'acide oxalique retenu par le précipité violet, était en quantité proportionnelle à l'oxygène absorbé pendant le grillage de la matière noire; on doit donc considérer celle-ci comme un mélange intime d'oxyde vert et d'une certaine quantité d'urane.

La même matière noire se produit quand on chauffe l'urane provenant de la réduction de l'oxalate par la chaleur, au contact de l'air, à une température de 150 à 200 degrés; la matière devient noire et son poids augmente d'une manière continue; mais il faut prolonger le temps de son exposition à l'air à cette température pendant douze ou quinze heures, lorsqu'on opère sur 3 à 4 grammes d'urane pour le transformer en oxyde vert, qu'on peut alors faire rougir sans qu'il augmente de poids. Les circonstances dans lesquelles s'effectue cette absorption d'oxygène prouvent que la matière noire est un mélange et non un composé défini.

Oxalate double d'urane et de potasse.

L'oxalate d'urane se dissout très-facilement dans l'oxalate de potasse et dans l'oxalate d'ammoniaque. Avec l'oxalate de potasse, il produit deux sels différents de forme et de composition, suivant qu'on emploie un excès d'oxalate d'urane ou d'oxalate alcalin.

L'oxalate double obtenu en chauffant de l'oxalate de potasse en dissolution concentrée avec un excès d'oxalate d'urane, filtrant la liqueur chaude et la laissant cristalliser par refroidissement, se presente sous forme de cristaux volumineux d'un beau jaune, transparents, et qui n'éprouvent aucune altération à l'air. Leur forme dérive d'un prisme rhomboïdal à base oblique. Les arêtes aiguës du prisme sont tronquées par deux faces (P); les deux arêtes obtuses de la base (B) du prisme sont remplacées par deux facettes (H).

La mesure des angles au goniomètre à réflexion m'a donné :

M sur M (angle du prisme) .	131° 2′
P sur M.....	114°20′
P sur M calculé.....	114°29′
B sur M.....	111°28′
B sur H.....	140°52′
H sur M.....	150°36′

Soumis à l'action d'une température de 100 degrés, le sel s'effleurit et perd toute son eau de cristallisation. Vers 300 degrés, la matière noircit et se transforme en un mélange d'urane et de carbonate alcalin. En faisant rentrer de l'air dans la fiole, la matière noire devient d'un beau rouge orangé et se trouve alors formée d'un mélange de carbonate de potasse et d'uranate de potasse $2\,(U^2\,O^3)$, KO.

L'analyse de ce sel m'a présenté quelques difficultés. En le dissolvant dans l'eau et précipitant l'oxyde uranique par l'ammoniaque, j'ai trouvé constamment avec lui une petite quantité de potasse. D'un autre côté, l'acide oxalique contenu dans le sel n'est pas précipité complétement par le chlorure de calcium. L'oxalate de chaux entraîne avec lui une certaine quantité d'oxyde uranique à l'état d'uranate de chaux; la liqueur devient acide et la précipitation de l'acide oxalique est incomplète.

J'ai employé de préférence le moyen suivant : Le sel était pesé dans une petite fiole en verre vert et maintenu pendant

quelque temps à une température de 130 à 150 degrés. La perte de poids donne l'eau de cristallisation. Le sel est décomposé ensuite par calcination, puis transformé par la rentrée de l'air en un mélange de carbonate et d'uranate. On dissout la matière dans de l'acide hydrochlorique concentré, et l'on évapore à siccité dans la fiole même où l'on fait arriver un courant de gaz hydrogène sec; on chauffe progressivement la fiole jusqu'à commencement de ramollissement et tant que le gaz possède la réaction acide. Le chlorure double de potassium et d'urane se change en urane et en chlorure de potassium (Arfwedson). On laisse refroidir l'appareil, tout en continuant d'y faire passer de l'hydrogène, puis on le pèse. On sépare très-facilement l'urane du chlorure de potassium par l'eau; l'urane reste dans la fiole en petits cristaux très-brillants, qui paraissent noirs, mais dont la poussière est d'un beau rouge. On dessèche la fiole, on la pèse, puis, après avoir enlevé l'urane par l'acide nitrique, on la pèse de nouveau pour rechercher si son poids a varié pendant l'expérience. Le poids s'est toujours trouvé le même qu'avant l'opération, à 2 ou 3 milligrammes près, tantôt en plus et tantôt en moins.

Pour doser l'acide oxalique, j'introduisais un certain poids du sel dans un petit ballon de verre fermé par un bouchon percé de deux trous, l'un pour laisser passer un tube de dégagement, l'autre pour y introduire un tube droit, effilé à son extrémité inférieure, qui plongeait jusqu'au fond du ballon et qui était évasé en forme d'entonnoir à sa partie supérieure. A la suite du tube de dégagement on dispose un tube à ponce sulfurique et un autre appareil pesé contenant de la ponce alcaline et de la potasse en morceaux; le sel était mêlé avec son poids de bichromate de potasse; on introduisait de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau par le tube effilé : une vive effervescence se produisait, et l'acide carbonique provenant de la décomposition passait dans l'appareil à potasse. A la fin de l'expérience, en chauf-

fant la liqueur et en aspirant par l'extrémité du tube à potasse, on chassait l'acide carbonique restant dans la fiole par l'air introduit au moyen du tube entonnoir.

L'analyse du sel résulte des expériences suivantes :

		gr
I.	Matière employée	2,010
	Perte par dessiccation	0,189
	Mélange d'uranate de potasse et de carbonate	1,400
	Mélange de chlorures anhydres	1,701
	Après réduction par l'hydrogène	1,465
	Chlorure de potassium	0,506
	Urane	0,959
II.	Matière employée	1,075
	Perte par dessiccation	0,100
	Chlorure double anhydre	0,899
	Réduit par l'hydrogène	0,768
	Chlorure de potassium	0,268
	Urane	0,500
III.	1gr,182 traités par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, ont donné, acide carbonique	0,349
IV.	1gr,962 du même, acide carbonique	0,607

On tire de ces nombres, pour la composition du sel :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Oxyde uranique	50,54	49,30	»	»	49,92
Potasse	15,92	15,81	»	»	15,86
Acide oxalique	»	»	24,16	25,30	24,73
Eau	9,40	9,30	»	»	9,35
					99,86

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^2O^3, U^2O^3 + C^2O^3, KO + 3(HO),$$

qui donne :

$2(C^2O^3)$	900,00	24,91
U^2O^3	1785,75	49,40
KO	589,91	16,35
3(HO)	337,50	9,34
	3613,16	100,00

Oxalate double d'urane et de potasse sesquibasique.

On obtient cette combinaison en dissolvant l'oxalate d'urane dans un excès d'oxalate de potasse, et laissant refroidir la dissolution. Le sel double se sépare presque en totalité par refroidissement, et la liqueur reste à peine colorée. On purifie le sel par une nouvelle cristallisation.

Les cristaux qu'on obtient sont accolés, et ressemblent aux cristaux de gypse. Leur petitesse ne m'a pas permis d'en mesurer les angles. Ils sont inaltérables à l'air.

La dissolution de ce sel double, de même que celle du précédent, n'éprouve aucune altération sous l'action de la lumière solaire.

J'ai analysé ce sel de la même manière que le précédent; il perd aussi son eau de cristallisation avec facilité à une température peu supérieure à 100 degrés :

		gr
I.	Poids du sel	1,947
	Perte par dessiccation à 150 degrés	0,255
	Chlorure de potassium	0,614
	Urane	0,736
II.	Matière employée	1,242
	Chlorure de potassium	0,383
	Urane	0,480
III.	1gr,306 traités par le bichromate de potasse donnent, acide carbonique	0,414
IV.	1gr,253 du même, acide carbonique	0,388

On tire de ces nombres :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Oxyde uranique	40,06	40,94	»	»	40,50
Potasse	19,93	19,48	»	»	19,70
Acide oxalique	»	»	25,91	25,34	25,63
Eau	13,09	»	»	»	13,09
					98,92

Ces nombres correspondent à la formule

$$2(C^2O^3, U^2O^3) + 3(C^2O^3, KO) + 10(HO);$$

d'où l'on tire :

$5(C^2O^3)$. . . .	2250,00	25,81
$2(U^2O^3)$. . . .	3571,50	40,97
$3(KO)$.	1769,70	20,30
$10(HO)$. . . .	1025,00	12,92
	8716,20	100,00

Carbonate double d'urane et de potasse.

Ce sel s'obtient aisément de la manière suivante : On précipite une dissolution de nitrate d'urane par la potasse, et on lave par décantation pour enlever le nitrate de potasse. L'uranate de potasse, mis en digestion avec du bicarbonate de potasse, s'y dissout complétement. En concentrant la liqueur à une douce chaleur, le sel se dépose en croûtes cristallines d'un beau jaune serin, qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation.

L'eau dissout à 15 degrés les 0,0074 de son poids de ce sel. Il est un peu plus soluble dans l'eau chaude. L'eau bouillante le décompose partiellement, à moins qu'il n'y ait en présence un petit excès de carbonate de potasse. Lorsqu'on étend sa dissolution de beaucoup d'eau, elle se trouble et laisse déposer des flocons jaune-orangé d'uranate de potasse. Mais cet effet n'a pas lieu en présence d'un peu de carbonate alcalin, quel que soit le degré de dilution de la liqueur.

Il est complétement insoluble dans l'alcool. Les acides employés en petite quantité y produisent un précipité semblable à celui qu'on obtient en versant un carbonate alcalin dans une dissolution de nitrate d'urane, et en laissant ce dernier sel en excès. La potasse sépare complétement l'oxyde uranique de la dissolution du carbonate double à l'état d'uranate de potasse, et la liqueur se trouve bientôt

décolorée, même en présence d'un grand excès de carbonate alcalin.

Chauffé à 300 degrés, il se décompose en abandonnant de l'acide carbonique et en prenant une teinte d'un jaune orangé, due à la formation de l'uranate de potasse

$$2(U^2O^3), KO.$$

Ce fait avait été déjà constaté par M. Berzelius.

La composition du sel double a été déduite des expériences suivantes :

I. $2^{gr},981$ ont été décomposés par la chaleur, et l'on a recueilli par le chlorure de calcium et la potasse, l'eau et l'acide carbonique dégagés. Le sel calciné pesait $2^{gr},645$.

On a recueilli :

	gr
Eau.....	0,012
Acide carbonique.....	0,328

II. $2^{gr},3035$ traités par l'acide sulfurique, de façon à recueillir l'acide carbonique sec, dans la ponce alcaline, m'ont donné :

Acide carbonique..... $0^{gr},503$

III. $1^{gr},845$ dissous dans l'acide hydrochlorique et réduits ensuite par l'hydrogène, en suivant la méthode décrite plus haut, m'ont donné :

	gr
Chlorure de potassium.....	0,892
Urane.....	0,821

IV. $2^{gr},874$ décomposés par la chaleur perdent $0^{gr},325$.

Le sel décomposé ayant été lavé à l'eau bouillante pour dissoudre le carbonate de potasse, on a saturé celui-ci par l'acide hydrochlorique, et l'on a obtenu:

Chlorure de potassium.... $1^{gr},040$

Les expériences I, II et III donnent, pour la composition du sel :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide carbonique....	»	21,83	»	21,83
Oxyde uranique.....	»	»	47,13	47,13
Potasse.....	»	»	31,12	31,12
Eau...	0,40	»	»	0,40
				100,48

Ces nombres conduisent à la formule

$$CO^2, U^2O^3 + 2(CO^2, KO),$$

qui donne :

$3(CO^2)$.....	825,00	21,76
U^2O^3.....	1785,75	47,11
$2(KO)$.....	1179,82	31,13
	3790,57	100,00

En rapprochant de la formule précédente les résultats des expériences I et IV, on voit d'une manière claire que la décomposition du sel par la chaleur s'opère comme l'indique la formule suivante :

$$2[CO^2, U^2O^3 + 2(CO^2, KO)] = 3(CO^2) + 2(U^2O^3), KO + 3(CO^2, KO).$$

On prépare le carbonate double d'urane et de sodium comme le précédent. Il se sépare aussi par évaporation de la liqueur en croûtes cristallines. Je n'ai pas déterminé sa composition.

Carbonate double d'urane et d'ammoniaque.

Pour obtenir cette combinaison, on précipite par l'ammoniaque une dissolution de nitrate d'urane, et l'on met le précipité bien lavé en digestion avec du carbonate d'ammoniaque. La dissolution s'opère facilement, surtout à l'aide d'une douce chaleur. On laisse la température de la liqueur s'élever jusqu'à 60 à 70 degrés, en ayant soin que l'uranate d'ammoniaque soit en excès ; on la filtre, et par le refroidissement elle dépose des grains cristallins d'un

jaune citron qui s'attachent assez fortement aux parois du vase. On remet l'eau mère en digestion avec l'uranate d'ammoniaque non dissous pour préparer une nouvelle quantité de sel double.

Exposé à l'air libre à la température ordinaire, ce sel se décompose, mais très-lentement, et prend une légère teinte orangée. Il se conserve sans altération et indéfiniment dans des vases fermés; il est stable dans une atmosphère qui contient une petite quantité de carbonate d'ammoniaque. Aussi les flacons qui le renferment exhalent constamment l'odeur de ce sel quand on les ouvre. A la température de 100 degrés, la perte de poids qu'éprouve le sel et son changement de couleur, sont très-sensibles après quelques heures. Vers 200 ou 250 degrés, il se décompose très-rapidement, et laisse dégager de l'eau et du carbonate d'ammoniaque en prenant une belle couleur orangée. Les dernières traces de carbonate d'ammoniaque sont difficiles à expulser; mais on peut, par une exposition longtemps prolongée du sel à 300 degrés, obtenir l'oxyde uranique U^2O^3 anhydre, avec sa couleur d'un beau rouge briqueté. On s'assure que l'oxyde uranique est pur, par la perte qu'il éprouve en se transformant en oxyde vert.

Si, au lieu de chauffer lentement et progressivement le sel double, on élève brusquement sa température, il noircit et se change en urane, qui prend feu quand on l'expose au contact de l'air, même après le refroidissement du vase.

Ce sel est peu soluble; 100 parties d'eau à 15 degrés ne dissolvent que 5 parties de sel. Il est plus soluble dans l'eau qui renferme du carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution, elle se trouble, il se dégage du carbonate d'ammoniaque, et la liqueur laisse déposer une matière jaune, qui est de l'hydrate uranique retenant environ 2 pour 100 d'ammoniaque, mais sans aucune trace d'acide carbonique.

La composition du sel double résulte des expériences

suivantes :

I. $4^{gr},7615$ de sel donnent par calcination 2,564 d'oxyde vert.

II. $1^{gr},286$ du même sel donnent 0,693 d'oxyde vert.

III. $1^{gr},997$ brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,554 d'eau et 0,516 d'acide carbonique.

IV. $1^{gr},946$ traités de même ont donné 0,540 d'eau et 0,484 d'acide carbonique.

V. $1^{gr},388$ ont donné 122 centimètres cubes d'azote, à la température de 18 degrés; baromètre, $0^{m},748$; gaz sec ramené à 0 degré et à $0^{m},760$, $110^{cc},3$.

Ces nombres donnent, en retranchant de la quantité d'eau produite pendant la combustion du sel celle qui correspond à l'ammoniaque, la composition suivante:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Acide carbonique	»	»	25,84	24,97	»	25,43
Oxyde uranique.	54,87	54,91	»	»	»	54,89
Ammoniaque. . .	»	»	»	»	12,63	12,63
Eau.	»	»	7,68	7,84	»	7,76
						100,71

La formule

$$CO^2, U^2O^3 + 2(CO^2, AzH^4O)$$

donne :

$3(CO^2)$.	825,00	25,30
U^2O^3.	1785,75	54,76
$2(AzH^3)$.	425,00	13,03
$2(HO)$.	225,00	6,91
	3260,75	100,00

La composition du carbonate ammoniacal d'urane est donc tout à fait analogue à celle du carbonate d'urane et de potasse.

Le carbonate uranique, qui forme, comme on le voit, des sels doubles si bien caractérisés avec les carbonates alcalins, ne paraît pas pouvoir exister à l'état isolé. On a déjà

vu plus haut que l'hydrate uranique n'absorbait pas l'acide carbonique de l'air. M. Berzelius a reconnu qu'en précipitant un sel soluble d'urane par un carbonate alcalin sans excès, le carbonate d'urane est si peu stable, qu'il abandonne son acide carbonique par le lavage. J'ai répété cette expérience en précipitant le nitrate d'urane en excès par le carbonate de potasse. J'ai obtenu un précipité d'un jaune serin, semblable à l'hydrate uranique, qui a été filtré et lavé à l'eau froide, puis desséché à l'air, à la température ordinaire. Ce composé a été analysé de la manière suivante :

1gr,375 calcinés pesaient 1,215,

et ont donné :

Eau.....	0gr,149
Acide carbonique.....	0,055

Le produit de la calcination renfermait de l'oxyde vert et de l'uranate de potasse. On l'a traité par l'acide hydrochlorique et par l'hydrogène.

On a obtenu :

Chlorure de potassium.....	0gr,083

La matière analysée a donc pour composition :

		Oxygène.
Eau	10,49	9,32
Acide carbonique...	3,87	2,81
Potasse.....	3,66	0,62
Oxyde uranique....	81,98	4,59
	100,00	

Elle se représente par un mélange de bicarbonate de potasse et d'hydrate uranique, mais il est peu probable que ce soit là sa véritable composition. C'est sans doute une de ces combinaisons faibles, à proportions variables, qui s'opèrent si souvent entre le précipitant et la matière précipitée, et qui, dans bien des cas, ne sont pas détruites complétement par les lavages.

Nitrate uranique.

Le nitrate uranique s'obtient, comme on l'a vu, très-facilement dans le traitement de la pechblende. L'analyse que j'en ai faite est tout à fait d'accord avec celle que M. Peligot a déjà donnée de ce sel, et qui l'a conduit à la formule

$$AzO^5, (U^2O^2)O, 6(HO).$$

Il n'existe pas de nitrate acide d'urane. Il ne forme pas non plus de sels doubles avec les nitrates alcalins.

Sulfate uranique.

J'ai préparé ce sel en traitant le nitrate cristallisé et pur par l'acide sulfurique, évaporant fortement à sec pour chasser l'excès d'acide sulfurique, reprenant par l'eau, puis concentrant de nouveau la liqueur pour la faire cristalliser. Évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, la liqueur ne cristallise pas immédiatement, et c'est sans doute cette circonstance qui avait fait penser à M. Arfwedson que le sulfate d'urane était incristallisable. Mais la dissolution, abandonnée à elle-même, fournit, au bout d'un certain temps, des cristaux très-nets qu'il est facile de séparer de l'eau mère; ces cristaux s'effleurissent par une longue exposition à l'air, mais ils ne perdent ainsi qu'une petite fraction de leur eau de cristallisation. Par une exposition prolongée dans le vide sec, ou à la température de 100 degrés, on en dégage une nouvelle partie de l'eau qu'ils contiennent, mais la totalité n'est expulsée que vers 300 degrés. Le sel desséché, exposé à l'air, reprend une grande partie de son eau, sans jamais atteindre celle qui correspond au sel cristallisé.

100 parties d'eau dissolvent, en sulfate cristallisé :

A la température de 22 degrés	1re exp.	216	parties de sel.
	2e exp.	214	
et à celle de l'ébullition.....	1re exp.	364	parties de sel.
	2e exp.	346	

Il est aussi, comme on sait, soluble dans l'alcool.

Le sulfate d'urane, chauffé dans un courant d'hydrogène, laisse dégager de l'eau et de l'acide sulfureux d'abord, puis de l'hydrogène sulfuré et du soufre. Il reste dans la nacelle de platine de l'urane qui ne retient pas une trace de soufre. J'ai utilisé cette propriété pour faire l'analyse du sel. Sa composition a été déterminée d'après les expériences suivantes :

I. 1gr,152 de sulfate cristallisé, chauffés au rouge sombre, pèsent 0,984.

Réduit par l'hydrogène, puis transformé en oxyde vert, le résidu pèse 0gr,758.

II. 1gr,405 (autre préparation) ont donné 1,239 de sulfate desséché; oxyde vert, 0,925.

III. Le même que (II), après une nouvelle cristallisation, 1gr,300; sel desséché, 1gr,103; oxyde vert, 0gr,848.

IV. 1gr,545 sel desséché, 1gr,335; oxyde vert, 1gr,015.

V. 1gr,602 sel cristallisé (nouvelle préparation) donnent : sel desséché au rouge sombre, 1gr,367; oxyde vert, 1gr,046.

VI. 1gr,416, traités par l'eau et le chlorure de barium, ont donné, dans une liqueur rendue acide par l'acide hydrochlorique, 0gr,782 de sulfate de baryte.

Ces nombres donnent, pour la composition du sel :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moyenne.
Oxyde uraniq.	67,05	67,09	66,47	66,93	66,53	»	66,74
Acide sulfuriq.	18,37	18,15	18,59	18,72	18,81	18,98	18,60
Eau.....	14,58	14,76	14,94	14,35	14,66	»	14,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

La formule du sulfate cristallisé doit se représenter par la formule

$$SO^3, U^2O^3, 3\tfrac{1}{2}(HO),$$

d'où l'on tire :

U^2O^3.....	1785,75	66,59
SO^3.....	501,16	18,69
$3\frac{1}{2}(HO)$..	393,75	14,72
	1680,56	100,00

Le sulfate d'urane qui a perdu son eau par la chaleur, en reprend exactement les $\frac{6}{7}$ par son exposition à l'air, sans dépasser cette limite. Sa formule est alors

$$SO^3, U^2O^3, 3(HO).$$

Les cristaux de sulfate d'urane, exposés à l'air, passent à l'état de sel avec 3 équivalents d'eau en s'effleurissant.

Chauffé dans un courant d'air sec à 100 degrés, le sulfate d'urane n'abandonne que 10,5 pour 100 de son poids d'eau, quelle que soit la durée de son exposition à cette température. Il ne retient plus alors que 1 équivalent d'eau,

$$SO^3, U^2O^3, HO.$$

Le sulfate monohydraté commence à perdre l'eau qu'il contient encore à la température de 150 degrés.

Cette propriété du sulfate d'urane de retenir 1 équivalent d'eau avec plus de force que les autres, le rapproche du sulfate de zinc, du sulfate de magnésie, qui se combinent aussi, équivalent à équivalent, avec les sulfates alcalins, comme le sulfate uranique.

Sulfate double d'urane et de potasse.

J'ai obtenu ce sel en faisant cristalliser un mélange de sulfate d'urane et de sulfate de potasse. Comme il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, il est très-facile à purifier. Il se présente sous forme de croûte cristalline, d'un beau jaune citron, qui paraît inaltérable à l'air.

100 parties d'eau	à	22°	dissolvent	11	parties de ce sel;
Id.	à	100°	*id.*	196	*id.*

Chauffé à 120 degrés, il abandonne toute son eau de cristallisation. On peut le chauffer jusqu'au rouge sans qu'il s'altère. Sa composition a été déduite des expériences suivantes :

I. 1gr,943 de sel chauffés à 150 degrés perdent 0,128 d'eau.

Le sel dissous dans l'eau acidifiée par de l'acide hydrochlorique

a été précipité par le chlorure de barium, et a donné 1,570 de sulfate de baryte.

II. 3,992 chauffés au rouge naissant perdent 0,258 d'eau.

III. 2gr,337 chauffés au rouge dans une nacelle de platine, au milieu d'un courant d'hydrogène, donnent les mêmes produits de décomposition que le sulfate d'urane. En arrêtant l'opération quand le dégagement des vapeurs sulfureuses cesse, ce que l'on reconnaît à l'odeur du gaz, on obtient un mélange d'urane et de sulfate de potasse qui ne renferme pas une trace de sulfure; on sépare les deux matières par l'eau.

On a eu :

	gr
Oxyde vert.....	1,122
Sulfate de potasse.....	0,702

On tire de ces nombres, pour la composition du sel :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Oxyde uranique...	»	»	48,90	48,90
Potasse.....	»	»	16,64	16,64
Acide sulfurique...	27,77	»	»	27,77
Eau.....	6,58	6,46	»	6,52
				99,83

La formule

$$SO^3, U^2O^3 + SO^3, KO + 2(HO)$$

donnerait :

U^2O^3.....	1785,75	49,58
KO.....	589,92	16,37
$2(SO^3)$.....	1002,32	27,81
2(HO).....	225,00	6,24
	3603,99	100,00

J'ai essayé aussi de séparer l'urane de la dissolution du sel au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque et de l'ammoniaque; dans les deux cas, j'ai trouvé que le précipité calciné renfermait encore une quantité notable de potasse.

M. Berzelius a décrit trois sulfates doubles d'urane et de potasse, dont il représente les formules de la manière suivante :

(1) $2\dot{K}\dddot{S} + \dddot{U}_2\dddot{S}^3$ + de l'eau en quantité indéterminée,

(2) $3\dot{K}\dddot{S} + \dddot{U}_2\dddot{S}^3 + 3(HO)$,

(3) $\dot{K}^3\dddot{S}^4 + \dddot{U}_2\dddot{S}^3 + 6(HO)$.

Le premier sel se forme, d'après M. Berzelius, quand on fait cristalliser le sulfate de potasse avec un excès de sulfate d'urane neutre. Le second s'obtient, au contraire, en présence d'un excès de sulfate de potasse. Enfin le dernier sel, dont la composition est remarquable, puisque l'oxygène de l'acide sulfurique dans le sulfate de potasse est quatre fois plus fort que dans l'alcali, s'obtiendrait par la cristallisation des deux sels en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Aucun de ces sels ne se rapporte exactement à celui que j'ai analysé : la formule que j'ai admise correspond, pour l'eau, au sel n° 3, et, pour les proportions relatives de l'acide sulfurique dans les deux sulfates, au sel n° 2; je n'ai pu réussir à reproduire les sels décrits par M. Berzelius.

Action de l'acide sulfurique sur l'oxyde vert d'urane.

L'oxyde vert d'urane, traité par l'acide sulfurique concentré sous l'influence d'une légère chaleur, entre en combinaison; si l'on chauffe le creuset de platine où s'est opérée la réaction, de manière à volatiliser l'acide sulfurique en excès, on obtient une matière d'un vert clair, soluble dans l'eau, qu'elle colore en vert. En chauffant davantage le sulfate vert, il laisse dégager de l'acide sulfureux et se change en matière d'un jaune clair, soluble, et qui présente tous les caractères du sulfate uranique. Ce moyen peut même être employé avec avantage pour préparer ce dernier sel.

Les nombres qui suivent prouvent que, dans la combinaison avec l'oxyde vert, l'acide sulfurique entre en proportion

bien définie. :

I. 2gr,209 d'oxyde vert, traités par l'acide sulfurique et chauffés pour volatiliser l'excès d'acide, donnent 3,063 de sulfate vert.

II. 2gr,819, traités de même, produisent 3,880 de sel vert; chauffés au rouge et changés en sulfate jaune, ils pèsent 3,660; perte, 0,220; pour 100 de sel vert, 5,67.

III. 3gr,453 ont donné 4,850 de sel vert.

IV 3gr,535 ont donné 4,945 de ce sel.

V. 3gr,252 ont donné 4,495 du même sel.

La composition du sulfate vert, déduite de ces nombres, sera :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acide sulfurique..	27,9	27,3	28,8	28,5	27,65
Oxyde vert.....	72,1	72,7	71,2	71,5	72,35
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

La moyenne de ces cinq expériences donne :

		Oxygène.	Rapport.
Acide sulfurique.....	28,0	16,70	3
Oxyde vert d'urane.....	72,0	10,94	2

Le sel vert serait donc un sulfate bibasique. En considérant l'urane comme le radical métallique de l'oxyde vert, la combinaison précédente serait un bisulfate; enfin, si nous admettons que l'oxyde vert est une combinaison d'urane et d'oxyde uranique, et qu'il ne peut pas former de sels particuliers, la composition de la matière verte correspond à un mélange de sulfate d'urane et de sulfate d'oxyde uranique neutres, comme l'indique la formule

$$2(U^2O^3, UO) + 4SO^3 = 2(SO^3, U^2O^3) + 2(SO^3, UO).$$

La décomposition qu'éprouve ce sel sous l'action de la chaleur s'opère d'après la formule suivante :

$$2(SO^3, U^2O^3) + 2(SO^3, UO) = SO^2 + 3(SO^3, U^2O^3).$$

La perte déduite du calcul serait, d'après cette formule,

les 5,5 pour 100 du poids du sel vert; l'expérience nous a donné 5,67 pour 100.

Sulfate uraneux.

Si l'on traite l'oxyde vert par un excès d'acide sulfurique concentré, et si, après avoir étendu la liqueur, on l'évapore dans le vide, il s'en sépare par concentration une matière cristalline d'un vert foncé. Cette préparation ne réussit bien qu'en présence d'un assez grand excès d'acide. L'eau mère est d'un vert clair et renferme beaucoup de sulfate uranique. Le dépôt cristallin est le sulfate neutre de protoxyde d'uranium ou d'urane.

On obtient ce sel beaucoup mieux cristallisé et avec facilité en exposant à la lumière solaire, dans un flacon fermé, la dissolution de l'oxyde vert dans un excès d'acide sulfurique étendu d'eau un peu alcoolisée. Le sel se sépare peu à peu en cristaux qui tapissent les parois du vase. On décante la liqueur, qui est verte, et l'on dessèche les cristaux en les exposant à l'air sur du papier à filtrer. Le sulfate uranique se change dans cette réaction, sous l'influence de la lumière et de l'alcool, et en présence d'un excès d'acide, en sulfate uraneux. La liqueur possède l'odeur et présente les réactions caractéristiques de l'aldéhyde. En la concentrant, on peut obtenir de nouveaux cristaux.

Le sel obtenu est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Lorsqu'on le fait rougir au contact de l'air, il laisse dégager des vapeurs d'acide sulfurique, et se change en sulfate uranique neutre. L'eau qui le décompose devient laiteuse, et prend une réaction acide prononcée. Il se forme un sulfate uraneux bibasique insoluble. La liqueur, exposée à l'air, absorbe rapidement l'oxygène, devient jaune, et le dépôt de sous-sulfate se redissout. Le sulfate uraneux se dissout dans l'acide sulfurique étendu, et surtout dans l'acide hydrochlorique faible, mais il est très-peu soluble dans les acides concentrés.

M. Peligot, qui a obtenu ce sel en traitant le chlorure vert d'uranium par l'acide sulfurique, représente sa composition par la formule

$$SO^3, UO, 4(HO).$$

J'en ai fait plusieurs analyses. Le sel chauffé dans une nacelle de platine, au milieu d'un courant d'hydrogène, se change en urane qui ne retient pas de soufre, et que je dosais à l'état d'oxyde vert. J'ai obtenu l'acide sulfurique en dissolvant le sel dans l'eau régale, ou mieux dans une solution de chlore, et précipitant par le chlorure de barium. La suroxydation de l'urane empêche qu'il ne se précipite une petite quantité de sel vert avec le sulfate de baryte.

Voici les données de mes expériences :

I.	0gr,5850	sulfate uraneux,
	0,5490	sulfate de baryte,
	0,7410	sulfate uraneux,
	0,4110	oxyde vert.
II.	0,4595	sulfate uraneux,
	0,4190	sulfate de baryte,
	0,7890	sulfate uraneux,
	0,4300	oxyde vert.
III.	0,5610	sulfate uraneux,
	0,5220	sulfate de baryte,
	0,6200	sulfate uraneux,
	0,3440	oxyde vert.
IV.	0,6760	sulfate uraneux,
	0,6250	sulfate de baryte,
	0,8140	sulfate uraneux,
	0,4480	oxyde vert.

Ces nombres donnent, en admettant que l'urane soit la base du sel analysé :

	I	II	III	IV	Moyenne.
Acide sulfurique ..	31,46	31,40	31,98	31,77	31,85
Protoxyde d'uranium (urane)	53,54	51,43	53,38	52,93	53,02
Eau (par différence) ..	14,90	16,17	14,64	15,30	15,13
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La formule

$$SO^3, UO, 2(HO)$$

donne :

SO^3.....	501,160	31,94
UO.....	842,875	53,72
2(HO) ...	225,000	14,34
	1569,035	100,00

J'ai cherché à déterminer directement le degré d'oxydation de l'uranium dans le sulfate vert cristallisé, en dosant l'oxygène absorbé par la transformation de la base en oxyde uranique. J'ai employé, à cet effet, le procédé analytique que j'ai décrit il y a quelques années (1), et qui consiste à mêler la matière essayée avec un certain poids de peroxyde de manganèse d'un titre connu, à traiter le mélange par l'acide hydrochlorique, et à recevoir le chlore dans une dissolution d'acide sulfureux. On précipite l'acide sulfurique produit, à l'état de sulfate de baryte, et le poids de celui-ci permet de calculer la quantité d'oxygène correspondante au chlore absorbé. J'ai indiqué dans les *Annales des Mines* (tome XVI, page 590) les précautions qu'il convient de prendre pour assurer l'exactitude du procédé. (*Voir*, plus loin, première partie, deuxième division.)

1gr,169 de l'oxyde de manganèse employé donnent 2,713 de sulfate de baryte.

1gr,225 du même donnent 2,813 de sulfate de baryte.

Moyenne des deux essais sur 1 gramme, 2gr,3085.

I. 0gr,756 de sulfate uraneux avec 1gr,076 d'oxyde de manganèse ont donné 2,181 de sulfate de baryte.

II. 0gr,818 de sulfate uraneux et 0gr,952 d'oxyde de manganèse ont donné 1,898 de sulfate de baryte.

III. 0gr,655 de sulfate uraneux et 0gr,669 d'oxyde manganèse ont donné 2,005 de sulfate de baryte.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 526.

En retranchant, dans chaque expérience, le poids du sulfate de baryte obtenu de celui qu'aurait donné l'oxyde de manganèse employé seul, il est facile de calculer l'oxygène absorbé par la transformation de la base du sel vert en oxyde uranique. On trouvera ainsi pour 100 parties de sulfate uraneux :

	I.	II.	III.
Oxygène absorbé....	2,72	2,51	2,43

Si l'uranium est à l'état d'urane dans le sel vert, il doit absorber 3,17 pour 100 d'oxygène en se transformant en oxyde uranique. La différence qui existe entre ce nombre et ceux donnés par l'expérience vient sans doute de la difficulté avec laquelle le sulfate vert s'attaque par la dissolution brune de manganèse; mais elle n'est pas assez grande pour qu'on puisse admettre un autre oxyde que l'urane comme base du sel.

Sulfate uraneux bibasique.

On obtient cette combinaison en exposant à la lumière solaire une dissolution de sulfate uranique cristallisé dans l'alcool faible. Il se sépare bientôt au fond du vase une poudre d'un vert clair. La liqueur se décolore complétement; elle prend l'odeur de l'aldéhyde et conserve une réaction faiblement acide. On filtre le dépôt et on le dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré.

Ce sous-sel est décomposé par l'eau employée en grande quantité. Par l'ébullition, la matière noircit et devient de plus en plus basique, tandis que la liqueur devient acide, mais sans dissoudre d'urane.

J'ai analysé cette substance comme le sel neutre :

I. $0^{gr},601$, réduits par l'oxygène, ont donné 0,447 d'oxyde vert.
II. $0^{gr},726$ ont donné 0,404 de sulfate de baryte.
III. $0^{gr},910$ ont donné 0,509 de sulfate de baryte.

On tire de là :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Urane.	71,53	»	»	71,53
Acide sulfurique....	»	19,12	19,22	19,17
Eau (par différence).	»	»	»	9,30
				100,00

La formule

$$SO^3,\ 2(UO),\ 2(HO)$$

donne :

SO^3.....	501,16	20,73
2 UO.....	1685,75	69,92
2 HO.....	225,00	9,33
	2411,91	100,00

Ce sel dérive du sulfate uranique SO^3, U^2O^3 par la soustraction de 1 atome d'oxygène. L'analyse a donné un peu moins d'acide sulfurique et un peu plus d'urane que ne l'indique la formule. Cela tient sans doute à l'action décomposante qu'exerce l'eau sur ce sous-sel.

0gr,910 du sel et 0gr,815 d'oxyde de manganèse ont donné 1,401 de sulfate de baryte; d'où oxygène absorbé par 100 parties de sel, 3,62.

71gr,53 d'urane absorberaient, pour se changer en oxyde jaune, 4,24 d'oxygène.

Le même sous-sel se forme quand on traite le sulfate uraneux neutre par l'eau. On l'obtient encore en faisant bouillir la dissolution aqueuse du sel qu'on prépare en traitant l'oxyde vert par l'acide sulfurique, et en volatilisant l'excès d'acide (page 31). La liqueur se trouble et laisse déposer une matière floconneuse d'un vert clair, qu'il faut séparer de la liqueur chaude, car elle se redissout par le refroidissement. Ce sous-sel est identique, par sa composition, avec le sulfate uraneux bibasique.

M. Peligot a admis, pour représenter la composition des sels formés par l'oxyde uranique, que l'urane, corps oxydé,

y remplissait le rôle d'un métal, et il a désigné ce radical composé sous le nom d'*uranyle*. Il paraît, en effet, d'après les analyses de tous les sels uraniques simples et doubles connus jusqu'ici, que les 2 atomes d'oxygène contenus dans l'urane ne contribuent en rien à la capacité de saturation de l'oxyde uranique. S'il en était autrement, il faudait admettre que les sels qu'il forme, même en présence d'un excès d'acide, sont tous tribasiques, et peuvent, à cet état, former des sels doubles avec des sels neutres. L'existence du chlorure double d'urane et du potassium $U^2O^2Cl + ClK$ offre une nouvelle preuve à l'appui de la manière de voir de M. Peligot.

L'expérience suivante vient aussi à l'appui de l'hypothèse qui précède sur le rôle que joue l'urane dans les sels jaunes. L'urane provenant de la calcination en vase clos de l'oxalate d'urane, mis dans une dissolution de nitrate d'argent, forme du nitrate d'urane, sans qu'il se dégage de gaz et précipite de l'argent métallique. Cette réaction a lieu beaucoup plus promptement encore en employant l'urane en poudre noire, qui provient de la réduction de l'oxyde vert par le soufre. L'urane se comporte, dans cette expérience, de la même manière qu'un métal. L'urane en petits cristaux, qu'on obtient en réduisant le chlorure double potassique par l'hydrogène, ne précipite pas le nitrate d'argent.

Sur le dosage de l'urane.

On dose généralement l'urane à l'état d'oxyde vert; la plupart du temps on le sépare de ses dissolutions par l'ammoniaque, et on calcine le dépôt pour le transformer en oxyde vert. La tendance qu'a l'oxyde uranique à se combiner avec les bases fait qu'il entraîne souvent avec lui des oxydes qui ne sont pas précipitables par l'ammoniaque, comme la baryte et la chaux. Quand la liqueur renferme beaucoup de potasse, on trouve souvent une quantité notable d'alcali dans le précipité, et on le reconnaît facilement

à la couleur orangée qu'on peut remarquer en plusieurs points du précipité calciné au rouge.

Le précipité formé par l'ammoniaque dans les sels uraniques doit être lavé avec une dissolution faible de sel ammoniac, pour empêcher qu'il ne passe à travers les filtres en rendant les liqueurs laiteuses, ce qui arrive toujours dans les lavages avec l'eau pure.

L'hydrogène sulfuré sépare l'urane d'un grand nombre de métaux.

L'oxyde d'urane et le peroxyde de fer se séparent assez facilement au moyen du carbonate d'ammoniaque; mais on a regardé jusqu'ici comme présentant de grandes difficultés la séparation de l'urane et des métaux dont les oxydes se dissolvent partiellement ou en totalité dans le carbonate d'ammoniaque, comme ceux de manganèse, de zinc, de cobalt et de nickel. (*Voir*, à cet égard, le *Traité d'Analyse chimique* de M. H. Rose.)

L'emploi des carbonates de potasse et de soude offre un moyen très-simple et très-exact d'effectuer cette séparation.

L'uranate de potasse ne se dissout pas dans le sous-carbonate de potasse, mais il se dissout complétement, et en très-peu de temps, dans une liqueur chargée de bicarbonate alcalin. Lorsqu'on précipite une dissolution de sel d'urane par le carbonate de potasse employé un peu en excès, et qu'on étend la liqueur d'eau, tout l'urane s'y trouve dissous et la colore en jaune. Il se forme, dans les deux cas, le carbonate double potassique dont j'ai donné l'analyse plus haut. Les carbonates de zinc, de cobalt, de manganèse sont, au contraire, insolubles dans le carbonate de potasse. Pour effectuer la séparation, on pourra donc, suivant les cas, 1° précipiter la dissolution par la potasse, puis mettre le précipité lavé en digestion avec du bicarbonate de potasse, qui ne dissoudra que l'urane; 2° précipiter la liqueur par du carbonate de potasse employé un peu en excès, filtrer et laver le filtre tant que la liqueur passe colorée.

La présence de l'acide phosphorique dans la liqueur qui contient l'urane ne l'empêche pas de se redissoudre dans un excès de carbonate de potasse; mais il faut employer une plus grande quantité de ce réactif, à moins qu'il n'y ait en présence une proportion convenable de peroxyde de fer qui retient tout l'acide phosphorique dans le précipité. En ajoutant à une dissolution de phosphate ou d'arséniate uranique dans un excès de carbonate de potasse une quantité connue de peroxyde de fer en dissolution dans l'acide nitrique, on sépare complétement ces deux acides de l'urane, et l'on en détermine la proportion par l'augmentation de poids du peroxyde de fer, ainsi que l'a indiqué M. Berthier. On peut aussi séparer l'urane par la potasse, et laisser dans la liqueur l'acide phosphorique et l'acide arsénique.

Pour séparer l'urane de la dissolution, on pourrait saturer par l'acide hydrochlorique, faire bouillir pour chasser l'acide carbonique, et précipiter l'urane par l'ammoniaque; mais, comme la liqueur contient beaucoup de potasse, le précipité en retiendrait une certaine quantité et ne passerait pas complétement à l'état d'oxyde vert par la calcination; il faudrait alors le redissoudre et précipiter de nouveau l'urane par l'ammoniaque.

Il est préférable d'ajouter de la potasse caustique à la dissolution du carbonate double : tout l'urane se dépose, au bout d'un certain temps, à l'état d'uranate de potasse; on décante la liqueur, on lave le précipité par décantation, et l'on se débarrasse ainsi de la plus grande partie de l'alcali. On peut redissoudre dans l'acide hydrochlorique et précipiter par l'ammoniaque.

Pour extraire l'urane, avec une grande précision, de l'uranate de potasse dissous dans l'acide hydrochlorique, il vaut mieux employer le procédé que j'ai décrit (page 15) et que j'ai appliqué à l'analyse des oxalates et carbonates doubles d'urane et de potasse. Seulement, au lieu de se servir d'une fiole en verre pour opérer la réduction des chlorures

par l'hydrogène, on emploiera avec avantage un creuset de platine, dont le couvercle est percé d'un trou pour introduire le gaz. La chaleur de la lampe à esprit-de-vin est plus que suffisante pour la réduction.

J'ai fait les essais suivants pour reconnaître le degré d'exactitude du procédé que je viens de décrire :

I. On a dissous ensemble dans l'acide nitrique $0^{gr},594$ d'oxyde vert d'urane et $0^{gr},882$ d'oxyde de zinc.

La liqueur rapprochée pour chasser l'excès d'acide, reprise par l'eau, a été précipitée par le carbonate de potasse, et filtrée. On a lavé le précipité à l'eau chaude, tant que la liqueur de lavage s'est troublée par l'addition de la potasse; le précipité calciné pesait $0^{gr},883$.

Cet oxyde de zinc, ayant été dissous dans l'acide nitrique, n'a laissé par l'ammoniaque en excès que quelques flocons jaunes d'uranate de zinc qui pesaient calcinés $0^{gr},003$. La dissolution ammoniacale de zinc était tout à fait incolore.

La dissolution d'urane dans le carbonate de potasse a été précipitée par la potasse, et le dépôt a été redissous dans l'acide hydrochlorique, puis précipité par l'ammoniaque; on a obtenu :

$0^{gr},599$ d'oxyde vert d'urane.

II. On a traité par l'acide nitrique $0^{gr},878$ d'oxyde de cobalt et $0^{gr},702$ d'oxyde vert d'urane.

En opérant comme dans le cas précédent, on a trouvé :

Oxyde de cobalt..... . $0^{gr},882$.

L'uranate de potasse a été redissous dans l'acide hydrochlorique, et le chlorure double a été réduit par l'hydrogène. On a trouvé ainsi :

Urane métallique.....	$0^{gr},671$
correspondant à oxyde vert..	$0,698$.

On voit qu'on peut arriver à une grande exactitude par ce procédé de séparation.

La même propriété peut être mise à profit pour reconnaître qualitativement la présence de l'urane, soit par la coloration de la liqueur qui contient le carbonate double potassique, soit par l'action de la potasse caustique sur cette liqueur. Voici, à cet égard, quelques indications qui résultent de mes expériences :

1°. Une partie de carbonate d'urane et de potasse, mise en dissolution dans 333 parties d'eau, la colore très-fortement en jaune pur; la potasse trouble cette liqueur instantanément, et, après quelques instants, il se dépose des flocons volumineux d'uranate de potasse de couleur orangée;

2°. Une partie de sel avec 666 parties d'eau donnent une couleur jaune très-prononcée;

3°. Une partie de sel avec 1332 parties d'eau donnent une teinte d'un jaune faible;

4°. Une partie de sel avec 2664 parties d'eau donnent encore une coloration très-appréciable; par la potasse, la dissolution devient fortement opaline au bout de quelques minutes, et dépose, au bout d'une demi-heure, des flocons d'un jaune orangé, parfaitement caractéristiques de l'urane;

5°. Une partie de sel avec 5328 parties d'eau la colorent encore, mais très-faiblement;

6°. Une partie de sel avec 10656 poids d'eau ne produisent plus de coloration appréciable : la dissolution de potasse rend la liqueur sensiblement opaline au bout d'un quart d'heure, et, après quelques heures, il se dépose au fond du vase un grand nombre de flocons d'un jaune orangé, bien reconnaissables.

Comme le carbonate double d'urane et de potasse ne contient que 4,7 pour 100 d'oxyde uranique, on voit qu'on peut facilement constater par ce moyen la présence de l'urane dans une liqueur qui en renferme moins de $\frac{1}{2000}$.

II.

Appendice au Mémoire précédent.
Sur la composition chimique de la pechblende.

Le minéral connu sous le nom de *pechblende* se présente, comme on sait, en masses amorphes, à cassure conchoïde, d'un noir éclatant, formées essentiellement d'un oxyde d'urane. On a considéré jusqu'ici cet oxyde comme identique avec l'oxyde d'urane vert-olive, qu'on appelait, avant les travaux de M. Peligot, le *protoxyde d'urane;* mais il est à remarquer que la pechblende, même réduite en poudre très-fine, conserve sa couleur d'un noir foncé. J'ai reconnu, en outre, qu'en la chauffant dans un courant d'azote pour lui faire perdre la petite quantité d'eau qu'elle contient, elle conserve sa couleur noire, tandis qu'elle devient immédiatement d'un vert olive, si on la fait rougir au contact de l'air; on peut conclure de là que l'oxyde de la pechblende n'est pas identique avec l'oxyde vert-olive des laboratoires.

J'ai cherché, dans ce travail, à reconnaître la véritable nature de cet oxyde. Cette recherche présente quelque difficulté, à cause de la composition, toujours fort complexe, de la pechblende. Les échantillons dont la texture paraît le plus homogène renferment encore des proportions considérables de substances étrangères. Le minéral que j'ai examiné provenait des mines de Joachimsthal en Bohême; il s'y trouve en petits amas, au milieu d'un calcaire lamelleux rougeâtre; la matière concassée a été triée avec soin, et l'on n'a soumis à l'analyse que des fragments examinés avec une forte loupe.

Essais qualificatifs. — L'acide chlorhydrique donne, avec la pechblende, un dégagement d'acide carbonique, puis d'hydrogène sulfuré, et la dissout presque complétement, en ne laissant pour résidu que de la silice gélatineuse entièrement soluble dans la potasse. Dans la liqueur filtrée, on a reconnu, par les procédés ordinaires, la présence du plomb, du fer, du manganèse, de la chaux, de la magnésie et d'une petite quantité de soude. Chauffée dans un courant de chlore sec, la pechblende ne donne que du chlorure de soufre, et l'on ne trouve pas trace d'arsenic ou d'antimoine dans la liqueur où l'on fait passer le courant de chlore. La pechblende, attaquée par le chlore, est en partie soluble dans l'eau, et laisse un résidu jaune d'uranate de chaux et de magnésie. Cette réaction et les résultats de l'attaque du minéral par l'acide chlorhydrique, prouvent bien qu'il ne renferme pas d'antimoine, d'arsenic et de bismuth. Je n'y ai pas trouvé non plus de traces de cuivre ni de zinc.

Analyse. — Pour analyser la pechblende, je l'ai traitée par l'acide nitrique. La silice a été séparée par évaporation de la liqueur à siccité. On a repris par l'acide chlorhydrique et filtré. Le plomb a été séparé par l'hydrogène sulfuré, et dosé à l'état de sulfate; la liqueur, débarrassée du plomb, a été traitée par l'hydrosulfate d'ammoniaque, qui précipite l'urane, le fer et le manganèse. J'indiquerai tout à l'heure le procédé que j'ai suivi pour analyser le mélange de ces trois corps. La liqueur, précipitée par l'hydrosulfate d'ammoniaque, puis bouillie, a été traitée par l'oxalate d'ammoniaque et la chaux dosée à l'état de sulfate. La liqueur filtrée a été évaporée à siccité, et le résidu rougi pour chasser les sels ammoniacaux, puis traité par l'acide sulfurique, pour obtenir des sulfates qu'on a pesés. L'alcali a été séparé de la magnésie au moyen de l'acétate de baryte, en suivant le procédé connu.

Le soufre a été dosé dans une expérience spéciale, et j'ai

trouvé que son poids était exactement proportionnel à celui du plomb.

L'acide carbonique a été dosé en attaquant la pechblende par l'acide nitrique dans une petite fiole munie d'un tube de dégagement et d'un tube à entonnoir pour verser l'acide. Les gaz traversaient une solution de baryte contenue dans un appareil à boules. L'acide carbonique a été déduit du carbonate de baryte obtenu.

L'eau se dégage à la première impression de la chaleur; je l'ai obtenue en chauffant la pechblende dans un courant d'air sec et désoxygéné par le cuivre, et en recueillant l'eau dégagée sur du chlorure de calcium. Cette eau ne contient pas trace de substances bitumineuses; la pechblende reste noire.

Séparation de l'urane du fer et du manganèse.

La dissolution du carbonate uranique dans le carbonate d'ammoniaque n'est pas troublée par l'addition de l'hydrosulfate d'ammoniaque; et ce fait, qui n'a pas encore été indiqué, permet de séparer l'urane de plusieurs oxydes métalliques, solubles en partie dans le carbonate d'ammoniaque, comme les oxydes de manganèse, de cobalt, de nickel et de zinc, que l'hydrosulfate d'ammoniaque précipite complétement de cette dissolution. La séparation de l'urane des oxydes que je viens de citer, et qui était considérée comme une difficulté d'analyse, devient très-simple par ce procédé.

Dans le cas particulier qui nous occupe, le fer, le manganèse et l'urane ayant été précipités par l'hydrosulfate d'ammoniaque, ont été redissous dans l'eau régale faible, et la liqueur sursaturée avec du carbonate d'ammoniaque qui a laissé du peroxyde de fer, mêlé d'une certaine quantité de manganèse. A la liqueur filtrée on a ajouté du sulfhydrate d'ammoniaque qui a séparé un peu de sulfure de manganèse, puis on a fait bouillir jusqu'à décoloration complète;

le précipité obtenu est verdâtre, par suite d'une réduction partielle de l'oxyde uranique par l'hydrosulfate. On le filtre, et l'on dose l'urane par calcination à l'état d'oxyde vert.

Le fer et le manganèse ont été séparés à l'aide du succinate d'ammoniaque.

On a obtenu les résultats suivants, l'urane étant dosé à l'état d'oxyde vert-olive:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Eau	»	»	»	»	1,85	1,85
Acide carbonique	»	3,35	3,30	»	»	3,32
Silice	3,67	3,41	3,50	3,36	»	3,48
Soufre	»	0,60	»	»	»	0,60
Plomb	4,23	»	4,23	4,19	»	4,22
Chaux	»	»	5,34	5,14	»	5,24
Magnésie	»	»	1,91	2,24	»	2,07
Soude	»	»	0,25	»	»	0,25
Protoxyde de fer	»	»	3,00	3,20	»	3,10
Protoxyde de mang.	»	»	0,77	0,87	»	0,82
Oxyde vert d'urane	»	»	75,79	76,10	»	75,94
						100,89

Pour déterminer le degré d'oxydation de l'urane dans la pechblende, j'ai cherché la quantité d'oxygène qu'absorbe le minéral pour que tous les corps qu'il renferme passent au maximum d'oxydation. Pour y arriver, j'ai suivi le procédé général que j'ai décrit il y a quelques années, et qui consiste à mêler la matière d'essai avec un poids connu de peroxyde de manganèse, et à traiter le mélange par l'acide chlorhydrique pur (1). On reçoit le chlore dans une solution d'acide sulfureux, et l'on compare la quantité de sulfate de baryte produite avec celle qu'aurait fournie le

(1) Il est surtout important que l'acide ne renferme pas de chlore libre : l'acide pur du commerce en contient toujours. Pour enlever le chlore, on fait bouillir l'acide jusqu'à ce qu'il ne bleuisse plus la colle d'amidon, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'iodure de potassium.

Pour obtenir, dans les laboratoires, de l'acide chlorhydrique parfaite-

peroxyde de manganèse employé seul. La différence correspond à la quantité d'oxygène absorbée pendant la dissolution de la matière qu'on essaye. On trouvera plus loin les précautions à prendre pour opérer avec l'exactitude désirable; mais, au lieu de me servir d'oxyde de manganèse, j'ai préféré employer le bichromate de potasse fondu. Voici les résultats de six essais faits en n'employant que du bichromate de potasse:

Poids du bichromate de potasse.	Sulfate de baryte.	Sulfate de baryte sur 1 gramme.	Oxygène cédé par 1 gramme de bichromate.
gr		gr	
0,942	2,3200	2,463	0,1694
0,968	2,3780	2,457	0,1690
1,582	3,8520	2,435	0,1675
1,350	3,3165	2,457	0,1690
1,339	3,3020	2,465	0,1696
1,197	2,9360	2,453	0,1687
	Moyenne....	2,455	0,1689

Les nombres obtenus dans les six expériences concordent très-bien entre eux. Les quantités d'oxygène indiquées par les poids du sulfate de baryte restent toujours exactement proportionnelles aux poids du bichromate de potasse employés, et cela nous suffit pour assurer l'exactitude du procédé. La quantité d'oxygène abandonnée par 1 gramme de bichromate de potasse est un peu plus forte que celle déduite de la composition admise pour ce sel, qui serait $0^{gr},1583$. Cette différence entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul peut tenir à plusieurs causes, notamment à la présence d'une petite quantité de soude dans le sel employé.

---

ment pur et exempt de chlore, on peut ajouter à l'acide du peroxyde de manganèse, qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, puis distiller l'acide sur du cuivre métallique et du sel marin, qui retiennent le chlore en excès et l'acide sulfurique. Ce procédé est actuellement employé avec avantage dans le laboratoire de l'École des Mines.

Pour essayer la pechblende par ce procédé, j'ai mêlé :

Pechblende	1gr,3965
Bichromate	1,3790

On a obtenu :

Sulfate de baryte	2gr,5610
Or, 1gr,379 auraient donné seuls	3,3850
Différence	0,8240
Ou, pour 1 gramme de pechblende	0,5900

ce qui correspond à une absorption d'oxygène égale à 0gr,0406.

Deuxième essai :

Pechblende	1gr,2540
Bichromate	1,3340
qui devaient donner : sulfate de baryte	3,2850
Sulfate de baryte	2,5500
Différence	0,7350
Sur 1 gramme de pechblende	0,5860
Oxygène absorbé	0,0403

Moyenne des deux essais : oxygène absorbé, sur 100 parties de pechblende, 4gr,045.

Or, d'après la composition trouvée plus haut,

4gr,82 de sulfure de plomb ont pris pour se changer en sulfate	1,28 d'oxygène.
3gr,10 de protoxyde de fer pour se changer en peroxyde	0,34
Total	1,62

La quantité d'oxygène prise par l'oxyde d'urane pour se changer en oxyde uranique a donc été seulement de 2gr,425.

Si la pechblende renfermait de l'oxyde vert, celui-ci n'aurait absorbé, pour se changer en oxyde uranique, que 1gr,443 d'oxygène. Si l'oxyde de la pechblende était le protoxyde (l'urane ancien), la quantité d'oxygène absorbé

aurait dû être $4^{gr},329$. La proportion d'oxygène donnée par l'expérience s'approche beaucoup de celle qui correspondrait à un oxyde salin de la formule

$$U^2O^3,\ 2\,(UO),$$

qui aurait absorbé $2^{gr},165$ d'oxygène. L'oxyde U^2O^3, 3 (UO) aurait absorbé $2^{gr},896$ d'oxygène.

Il est assez difficile de se prononcer d'une manière affirmative entre ces deux formules. Si le fer, que j'ai supposé à l'état de protoxyde, se trouvait dans la pechblende à l'état de peroxyde, la quantité d'oxygène absorbée par l'oxyde d'urane serait $2^{gr},765$, et sa composition serait par conséquent très-voisine de U^2O^3, 3 (UO). On ne peut pas apprécier exactement l'état d'oxydation du fer, parce que la matière s'attaque par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et par conséquent le fer est toujours à l'état de protoxyde dans la dissolution. La détermination très-exacte de l'oxyde de la pechblende exige qu'on opère sur des matières d'une composition moins complexe que le minéral que j'ai analysé; il faudrait aussi pouvoir produire artificiellement cet oxyde.

En admettant U^2O^3, 2 (UO) pour la composition de l'oxyde de la pechblende, les résultats de l'analyse ci-dessus conduisent aux nombres suivants :

		Oxygène.	
Oxyde noir d'urane.....	75,23		
Sulfure de plomb.....	4,82		
Silice.....	3,48	1,809	
Chaux.....	5,24	1,472	3,240
Magnésie.....	2,07	0,801	
Soude.....	0,25	0,062	
Protoxyde de fer.....	3,10	0,705	
Protoxyde de manganèse..	0,82	0,200	
Acide carbonique.....	3,32	2,410	
Eau	1,85	1,640	
	100,18		

La proportion d'acide carbonique n'est pas suffisante pour former des carbonates neutres avec toutes les bases autres que l'oxyde d'urane; il faut admettre qu'une partie de celles-ci est combinée avec la silice. Cette supposition est d'autant plus admissible, que la silice est entièrement à l'état gélatineux après l'attaque par l'acide chlorhydrique, et se dissout complétement dans la potasse caustique. Si l'on retranche de l'oxygène des bases la moitié de celui contenu dans l'acide carbonique, le reste, $2^{gr},030$, est à peu près égal à l'oxygène de la silice. Dans le silicate que renferme la pechblende, la silice, les bases et l'eau renfermeraient la même quantité d'oxygène et donneraient un minéral semblable, par sa composition, à celui que M. Dufrénoy a décrit dernièrement sous le nom de *villarsite;* mais je suis loin de considérer comme démontrée l'existence de ce minéral dans la pechblende.

III.

Mémoire sur un nouveau chlorure de titane et sur quelques autres combinaisons de ce métal.

L'examen de quelques minéraux contenant du titane a ramené, dans ces derniers temps, l'attention des chimistes sur la composition des oxydes de ce métal. Le peroxyde, ou acide titanique, est la seule combinaison dont la formule ait été établie avec certitude. Mais on sait depuis longtemps qu'il existe des composés renfermant moins d'oxygène. L'acide titanique, chauffé à une haute température dans un creuset brasqué, devient noir, et perd, suivant M. Berthier, 5 ou 6 pour 100 de son poids; d'un autre côté, les dissolutions d'acide titanique dans les acides traités par certains

métaux, comme le zinc, le cuivre et même l'argent, se colorent en bleu, et donnent ensuite, quand on les précipite par l'ammoniaque, des précipités noirs ou bleus, qui redeviennent blancs au bout d'un certain temps, en dégageant de l'hydrogène. La composition de l'oxyde produit dans ces diverses circonstances n'a pas été déterminée avec exactitude. Toutefois, M. Fuchs a été conduit, par ses recherches sur la composition du sphène, à admettre Ti^2O^3 pour la formule de cet oxyde. Enfin, la forme et la composition des diverses variétés de fer titané ont également conduit M. H. Rose à supposer que ces minéraux contenaient le titane à l'état de sesquioxyde Ti^2O^3, et non à l'état d'acide titanique.

Les expériences que je vais rapporter dans ce travail montrent qu'il existe effectivement une combinaison de titane et d'oxygène ayant la formule du sesquioxyde. Outre cette combinaison qui n'avait pas été isolée, j'ai obtenu le chlorure correspondant, et j'ai pu étudier en même temps les caractères des sels de sesquioxyde de titane. Je commencerai ce Mémoire par la description de ce chlorure et des produits accessoires qu'on obtient dans sa préparation.

Sesquichlorure de titane.

J'ai obtenu le sesquichlorure de titane en soumettant le bichlorure à l'action de l'hydrogène à une température élevée. L'appareil de réduction se composait : 1° d'un grand flacon d'où l'hydrogène se dégageait; 2° d'un petit flacon laveur suivi d'un tube à ponce imbibée de sulfate d'argent; 3° d'un tube à chlorure de calcium suivi d'un tube à ponce sulfurique; 4° d'une cornue tubulée renfermant le bichlorure de titane. Un tube recourbé traversant la tubulure, et plongeant dans le liquide, amenait dans la cornue l'hydrogène purifié et desséché. Le col de la cornue s'adaptait à un long tube en porcelaine ou en verre vert, qui se prolongeait toujours à une certaine distance hors du fourneau. A l'extrémité du tube de réduction, on ajustait un récipient

tubulé pour recueillir le chlorure liquide qui échappait toujours en grande quantité à l'action de l'hydrogène, quel que fût l'excès de ce gaz. Quand on se servait, pour la réduction, d'un tube en verre vert, on l'entourait d'une enveloppe en cuivre gratté.

L'appareil à hydrogène n'était mis en communication avec la cornue qu'après l'expulsion de la totalité de l'air qu'il contenait. On chauffait alors le tube de réduction jusqu'au rouge, et très-légèrement la cornue contenant le chlorure de titane. Le sesquichlorure venait se condenser dans la partie du tube située immédiatement à la sortie du fourneau; et, pour empêcher que ce tube ne s'obstruât, il fallait y introduire de temps en temps une longue baguette de verre. On continuait l'opération jusqu'à ce qu'il ne restât plus de chlorure liquide dans la cornue. Pour débarrasser le nouveau produit du chlorure liquide qui le mouillait, on chauffait légèrement la partie du tube de réduction dans laquelle il s'était condensé, puis on laissait refroidir l'appareil, tout en continuant à y faire passer de l'hydrogène. On faisait tomber ensuite le chlorure solide dans un flacon bien sec à large ouverture, fermé à l'émeri, ou mieux dans un tube fermé par un bout, et dont on scellait à la lampe l'autre extrémité.

Le nouveau chlorure de titane ainsi obtenu se présente sous forme de larges écailles violet foncé d'un assez grand éclat. C'est un produit très-altérable. Chauffé dans une capsule de platine au contact de l'air, il produit des fumées épaisses de bichlorure, et il reste de l'acide titanique. Cette même décomposition paraît s'opérer aussi, quoique beaucoup plus lentement, à la température ordinaire. Ainsi, le sesquichlorure conservé pendant quelque temps dans des flacons d'une certaine dimension blanchit à sa surface, et produit des fumées épaisses quand on le met de nouveau en contact avec l'air humide, ce qui n'arrive jamais avec un produit qui vient d'être préparé.

Le sesquichlorure de titane est volatil, mais beaucoup moins que le bichlorure. Il ne donne pas de fumées au contact de l'air quand il est pur; il attire rapidement l'humidité de l'air et se résout en une liqueur; l'eau le dissout avec production de chaleur. La dissolution est d'un rouge violacé; une longue exposition à l'air la décolore complétement, et il finit par s'y former un dépôt d'acide titanique. L'évaporation à siccité de cette dissolution donne un dégagement d'acide chlorhydrique et un oxychlorure bleu.

Analyse. — Pour déterminer la composition du chlorure violet, on en a pesé une certaine quantité dans un petit flacon fermé et bien sec. On y ajoute de l'eau, puis quelques gouttes d'acide nitrique, qui décolorent immédiatement la solution du sesquichlorure en dégageant du bioxyde d'azote. Il restait ordinairement quelques parcelles de matière indissoute (titane, oxyde bleu de titane), qu'on recueillait sur un petit filtre, et l'on en déduisait le poids de celui de la matière sur laquelle on avait opéré. L'acide titanique a été séparé de la liqueur nitrique par l'ammoniaque; on a filtré la liqueur, lavé le précipité à l'eau froide; puis les eaux de lavage ont été rendues acides par l'acide nitrique et précipitées par le nitrate d'argent.

I. $0^{gr},758$ de chlorure violet ont donné 0,007 de résidu insoluble, 0,403 d'acide titanique et 2,067 de chlorure d'argent.

On n'a donc opéré, dans cette analyse, que sur $0^{gr},751$ de chlorure.

II. $0^{gr},678$ ont donné 0,008 de résidu insoluble, 0,359 d'acide titanique et 1,827 de chlorure d'argent.

On n'a opéré, dans cette analyse, que sur $0^{gr},670$ de chlorure.

III. $0^{gr},476$ ont donné 0,002 de résidu insoluble et 0,250 d'acide titanique précipité par l'ammoniaque.

Le chlore n'a pas été dosé.

On tire de ces trois analyses, pour la composition du chlorure violet :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Titane.....	32,3	31,7	31,6	31,9
Chlore.....	67,9	67,2	»	67,6
	100,2	98,9		99,5

La formule

$$Ti^2 Cl^3$$

donnerait :

Titane.....	606,2	31,3
Chlore.....	1327,8	68,7
	1934,0	100,0

La différence entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul paraîtra peu considérable, surtout si l'on a égard à la grande altérabilité du composé analysé. On verra, du reste, la formule que j'ai attribuée au chlorure violet, confirmée par d'autres expériences.

En se dissolvant dans l'eau, le chlorure violet se transforme vraisemblablement en chlorhydrate de sesquioxyde de titane. On obtient avec cette dissolution les réactions suivantes :

Les alcalis fixes et l'ammoniaque donnent, dans la dissolution violette de sesquichlorure, un précipité brun foncé qui change rapidement de couleur, et devient successivement noir, bleu, puis tout à fait blanc : en même temps il se dégage de l'hydrogène. Le précipité brun obtenu d'abord est sans doute l'hydrate de sesquioxyde de titane. Comme il ne devient bleu qu'après avoir décomposé une certaine quantité d'eau, on peut en conclure que l'oxyde bleu n'a pas la composition du sesquioxyde, et doit être une combinaison intermédiaire entre celui-ci et l'acide titanique.

Les carbonates alcalins produisent à peu près la même réaction que les alcalis caustiques. Il se dégage de l'acide carbonique, puis de l'hydrogène.

L'acide sulfhydrique n'agit pas sur la dissolution du chlorure violet; le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité brun qui paraît de même nature que celui formé par les alcalis, et se change aussi en acide titanique blanc avec dégagement d'hydrogène.

Les prussiates produisent un précipité couleur cannelle qui verdit au bout d'un certain temps. Le chlore produit immédiatement ce changement de couleur.

La dissolution du sesquichlorure de titane est un réductif des plus énergiques. Elle décompose l'acide sulfureux à la température de l'ébullition et en précipite du soufre. Elle réduit les sels d'or, d'argent et de mercure à l'état métallique. Avec les sels bleus de cuivre, il se dépose du protochlorure de cuivre; mêlée à froid avec un sel de sesquioxyde de fer, elle transforme celui-ci en protoxyde, car la liqueur se décolore. L'ammoniaque versée dans le mélange des deux dissolutions en précipite de l'acide titanique blanc, et l'on trouve dans la liqueur alcaline filtrée à l'abri du contact de l'air beaucoup de protoxyde de fer en dissolution.

Une petite quantité de sesquichlorure de titane suffit pour déterminer la dissolution dans l'eau d'un poids considérable de chlorure de chrome violet. Cette propriété curieuse, que M. Peligot a reconnue à un si haut degré dans le protochlorure de chrome, appartient également, comme M. Pelouze l'a prouvé, à plusieurs chlorures avides d'oxygène, comme les protochlorures de fer et d'étain.

J'ai dit plus haut que l'oxyde brun de titane, précipité par l'ammoniaque de la dissolution du chlorure violet, se changeait spontanément en acide titanique blanc avec dégagement d'hydrogène. Cette propriété m'a permis de confirmer la composition du chlorure violet déduite de l'analyse directe.

On a pesé dans un tube fermé par un bout $0^{gr},774$ de chlorure violet; le tube a été ensuite exactement rempli d'eau, puis on l'a fait passer sous une cloche pleine de mer-

cure et d'une solution aqueuse d'ammoniaque. Il s'est tout d'abord formé un précipité brun qui est devenu tout à fait blanc au bout de vingt-quatre heures. Le gaz qui s'est dégagé, lavé avec de l'eau acidulée et mesuré humide, s'est trouvé de $59^{cc},4$, à la température de 12 degrés, et sous la pression barométrique de $0^{m},758$.

Ce volume, ramené à 0 degré, à la pression de $0^{m},760$, et à l'état sec, serait de $55^{cc},9$.

Or la quantité d'hydrogène qui aurait dû se dégager, en admettant $Ti^2 O^3$ pour la composition de l'oxyde brun, devait être de $0^{gr},0048$, ou $53^{cc},3$.

Ce résultat confirme celui qui est fourni par l'analyse directe.

Préparation du titane métallique.

Le sesquichlorure de titane n'est pas le seul produit de la réduction du perchlorure par l'hydrogène. On trouve ordinairement du titane métallique en couche continue, d'un jaune de laiton dans l'intérieur des tubes. Quand on emploie un tube de porcelaine, et que la réduction a lieu à une température élevée, le titane forme une couche inégale, creusée par des sillons disposés en zigzag. Si la réduction s'est opérée dans un tube de verre vert, le métal est en couche miroitante d'un beau jaune d'or, qui laisse passer la lumière bleue par transmission. Cette propriété du titane en couche mince est tout à fait comparable à celle que présente l'or battu.

Autre chlorure de titane.

Outre le titane métallique, on trouve ordinairement dans l'intérieur des tubes quelques lamelles isolées d'un jaune d'or. Cette matière, moins volatile que le sesquichlorure, puisqu'elle reste dans l'intérieur du tube de réduction, est inaltérable par l'eau; mais l'ammoniaque la dissout en laissant des flocons d'oxyde de titane, et la liqueur contient du chlore. Ces lamelles, d'un jaune d'or, paraissent être du

chlorure contenant moins de chlore que le sesquichlorure, et qui correspond probablement aux protochlorures de fer et d'étain. Mais nous n'avons pu, dans le cours de nos expériences, en recueillir assez pour une analyse.

Dans la réduction du chloride titanique par l'hydrogène en excès, on voit qu'il se produit simultanément du sesquichlorure, du titane métallique, probablement une petite quantité de protochlorure, et en même temps la majeure partie du chloride passe sans altération. Qu'on opère dans un tube de verre ou dans un tube de porcelaine, au rouge naissant ou à la chaleur blanche, les résultats sont toujours les mêmes; seulement la proportion de titane métallique produite paraît d'autant plus considérable, que la température de réduction est plus élevée.

Sesquioxyde de titane.

L'acide titanique, chauffé dans du gaz hydrogène parfaitement sec, à une haute température, devient noir, et éprouve une perte de poids très-sensible; mais la moindre trace d'humidité dans le gaz suffit pour empêcher la réduction d'avoir lieu.

Je me suis servi, dans toutes ces opérations, d'acide titanique précipité de la dissolution aqueuse du chloride par l'ammoniaque, lavé et calciné. La matière était pesée dans une nacelle de platine qu'on introduisait dans un tube de porcelaine traversé par le courant de gaz. De temps en temps, on laissait refroidir l'appareil, tout en y faisant passer de l'hydrogène pour constater la perte de poids de l'acide titanique.

Dans une première expérience, $0^{gr},955$ d'acide titanique ont perdu $0^{gr},086$ d'oxygène. La nacelle a été introduite trois fois dans le tube de porcelaine, et chauffée chaque fois pendant une heure; la matière était devenue d'un noir foncé. Si l'acide titanique s'était changé en sesquioxyde Ti^2O^3, il aurait dû perdre $0^{gr},095$ d'oxygène.

Dans une seconde expérience, $0^{gr},485$ d'acide titanique ont perdu, après une heure et demie de feu soutenu, $0^{gr},041$.

Après une nouvelle calcination pendant une heure, la perte en poids s'est élevée à $0^{gr},045$.

Après une troisième calcination, le poids de la matière n'avait pas changé.

Pour se changer en sesquioxyde, les $0^{gr},485$ d'acide titanique auraient dû perdre $0^{gr},048$.

On voit que la perte en poids qu'éprouve l'acide titanique dans l'hydrogène correspond assez exactement à sa transformation en sesquioxyde.

L'oxyde noir de titane, obtenu comme je viens de l'indiquer, est très-difficile à suroxyder. Il ne blanchit par le grillage que sous l'influence d'une température très-élevée. Les acides nitrique et chlorhydrique ne l'attaquent pas, mais l'acide sulfurique le dissout, et donne une liqueur violacée.

On avait cru jusqu'ici que l'acide titanique était irréductible par l'hydrogène, et l'on s'appuyait sur cette propriété pour faire l'analyse des fers titanés en les réduisant par l'hydrogène à une haute température, et comptant la perte de poids comme due uniquement à l'oxygène combiné avec le fer. Les expériences qui précèdent montrent clairement toute l'incertitude de ce procédé d'analyse.

Sulfate de sesquioxyde de titane.

Quand on dissout le sesquichlorure de titane dans de l'acide sulfurique, et que l'on concentre la dissolution dans le vide sec sur de la chaux vive, on obtient un produit qui présente à peine quelques rudiments de cristaux, et qui se dessèche sous forme d'une masse mamelonnée d'un beau violet. Ce sulfate est très-soluble et déliquescent; une seconde cristallisation dans le vide ne donne pas de meilleurs résultats que la première.

La dissolution du sulfate de sesquioxyde de titane est

violacée; elle se décolore par ébullition, avec dépôt d'acide titanique, et probablement avec dégagement d'hydrogène. Essayée par les principaux agents chimiques, elle donne les mêmes réactions que celles que j'ai signalées pour la solution du sesquichlorure de titane.

Je ne rapporterai pas ici les résultats des analyses que j'ai faites de ce sulfate, parce qu'elles ne conduisent à aucune formule simple, et que le sel ne présente pas d'ailleurs de garanties suffisantes de pureté. Je me contenterai d'indiquer que l'analyse a toujours donné, même pour le produit d'une seconde cristallisation, une quantité d'acide sulfurique notablement supérieure à celle qui constituerait le sulfate neutre $3(SO^3), Ti^2O^3$.

Je n'ai pu réussir, jusqu'à présent, à préparer l'alun de sesquioxyde de titane.

Sulfure de titane.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul sulfure de titane; M. H. Rose l'a obtenu en réduisant l'acide titanique par le sulfure de carbone. M. Berthier a préparé la même combinaison en fondant ensemble, dans un creuset brasqué, un mélange d'oxyde de titane, de carbonate de soude et de soufre; la masse fondue était traitée par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, et le sulfure de titane était séparé du résidu par un triage soigné.

D'après M. H. Rose, le sulfure préparé au moyen du sulfure de carbone et de l'acide titanique renfermerait (1):

Titane.....	49,17
Soufre.....	50,83
	100,00

M. H. Rose considérait ce sulfure comme correspondant,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, tome XXIII, page 353.

par sa composition, à l'acide titanique, et il en avait déduit, pour l'équivalent du titane, le nombre 389,10. Ayant analysé, depuis, le perchlorure de titane, il a ramené l'équivalent du titane au nombre 303,1. qui est maintenant généralement adopté. En partant de ce dernier nombre, on trouverait que la composition donnée par M. H. Rose pour le sulfure de titane se rapproche beaucoup de la formule d'un sesquisulfure Ti^2S^3, composé de :

Titane.....	606,2	50,2
Soufre.....	600,0	49,8
	1206,2	100,0

J'ai pu constater, par un grand nombre d'expériences, que le traitement de l'acide titanique par le sulfure de carbone ne donnait pas un produit de composition constante : le sulfure obtenu était tantôt noir, tantôt d'un vert sombre. Son poids, comparé à celui de l'acide titanique, correspondait souvent à la formation d'un sesquisulfure Ti^2S^3; mais cette coïncidence n'était qu'apparente; car, en dosant le soufre et le titane, je trouvais toujours dans l'analyse une perte assez considérable due à de l'oxygène que le sulfure de carbone n'avait pas enlevé. Dans aucun cas, malgré plusieurs traitements successifs par le sulfure de carbone, l'augmentation de poids de l'acide titanique n'a été suffisante pour représenter exactement la formation d'un bisulfure.

Le procédé de préparation que j'ai suivi pour obtenir le bisulfure de titane est fondé sur la décomposition réciproque du gaz acide sulfhydrique bien sec et du bichlorure de titane à une température élevée. On dispose l'appareil de la même manière que s'il s'agissait d'obtenir le sesquichlorure de titane : on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique bien sec dans la cornue tubulée qui renferme le bichlorure, et qui communique par son col avec un tube en verre vert disposé horizontalement sur une grille en tôle. On fait passer ainsi, à travers le tube chauffé au rouge naissant,

de l'acide sulfhydrique saturé de la vapeur du chlorure à une température un peu inférieure à son point d'ébullition : l'opération marche très-bien ; l'intérieur du tube se tapisse d'une couche épaisse de bisulfure. Pendant toute la durée de l'expérience, il se dégage du gaz acide chlorhydrique.

Le produit ainsi obtenu est en larges lames cristallines, douées d'un vif éclat métallique jaune de laiton. Il s'étend sur la peau, qu'il recouvre d'une couche métallique continue et fortement adhérente, exactement comme cela arrive pour l'or mussif; il s'altère lentement à l'air humide, en exhalant une odeur sensible d'hydrogène sulfuré. Mais il ne se dissout ni dans l'acide chlorhydrique, ni dans l'acide sulfurique étendu. L'eau régale le dissout sans résidu notable, tandis que le sulfure préparé par le sulfure de carbone et l'acide titanique laisse beaucoup de matière indissoute. Chauffé, il s'embrase, et se convertit en acide titanique, qui conserve la forme des lamelles du bisulfure.

J'ai analysé le sulfure de titane en le dissolvant dans de l'eau régale, et évitant de chauffer trop fortement le liquide; l'acide titanique a été précipité par l'ammoniaque, puis la liqueur filtrée, et rendue acide, a été précipitée par le chlorure de barium.

Dans une seconde expérience, le sulfure a été grillé, et a donné de l'acide titanique; d'où l'on a déduit la proportion de titane :

I. $0^{gr},600$ de matière ont donné 0,439 d'acide titanique et 2,452 de sulfate de baryte.

II. $0^{gr},751$ de matière ont laissé, par grillage, 0,549 d'acide titanique.

Ces nombres donnent :

	I.	II.		Calculé sur TiS^2.	
Titane.....	44,12	44,05	Ti.....	303,1	43,1
Soufre....	56,40	»	S^2.....	400,0	56,9
	100,52			703,1	100,0

En préparant le bisulfure de titane par le procédé que je viens de décrire, on trouve, au fond de la cornue qui contenait le bichlorure, une certaine quantité d'un produit vert-olivâtre prenant l'éclat métallique sous le frottement, et qui est aussi du bisulfure de titane. La réaction de l'hydrogène sulfuré sur le bichlorure commence donc à une température voisine du point d'ébullition de ce dernier corps ; mais le produit est loin d'être aussi beau que celui qui se dépose dans le tube de réduction.

Ce procédé de préparation du bisulfure de titane pourra vraisemblablement être employé pour obtenir cristallisés les sulfures de certains métaux dont les chlorures sont volatils. J'ai pu constater déjà que le bichlorure d'étain, substitué, dans la préparation précédente, au bichlorure de titane, fournit de l'or mussif de la plus grande beauté. La seule précaution à prendre consiste à maintenir au-dessous du rouge la température du tube dans lequel la réaction s'accomplit.

En terminant ce travail, je saisis avec plaisir l'occasion d'adresser à M. Bouquet tous mes remercîments pour le concours dévoué et intelligent dont je lui suis redevable.

Note additionnelle.

Depuis que ce Mémoire a été rédigé, M. Isidore Pierre a fait une nouvelle détermination de l'équivalent du titane en se servant du procédé de M. Pelouze, c'est-à-dire en précipitant un poids connu de bichlorure par une solution titrée d'argent. M. Pierre est arrivé au nombre 314,7. Si l'on adopte ce nombre, on trouve que les résultats des expériences analytiques qui précèdent devront être exprimés comme il suit :

Pour le sesquichlorure Ti^2Cl^3 :

	Moyenne de 3 expériences.	Calcul.
Titane.....	32,76	32,14
Chlore.....	67,60	67,86
	100,36	100,00

Pour le bisulfure Ti S^2 :

	Moyenne de 2 expériences.	Calcul.
Titane.....	44,70	44,03
Soufre...	56,40	55,97
	101,10	100,00

IV.

Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers.

J'ai réuni dans ce Mémoire les résultats de mes expériences sur la composition et les propriétés des diverses combinaisons que l'acide borique et la silice forment avec les corps de la classe des éthers. Je vais exposer ces résultats dans l'ordre où les expériences ont été entreprises.

§ I. — *Combinaisons de l'acide borique avec les éthers.*

On sait qu'une des propriétés caractéristiques de l'acide borique est de colorer en vert la flamme de l'alcool dans lequel on l'a dissous. La quantité d'acide borique qui est entraînée par la vapeur de l'alcool est considérable. M. C.-G. Gmelin a utilisé cette propriété pour déterminer la quantité de cet acide contenue dans certains minéraux, particulièrement dans les tourmalines. Le procédé de M. Gmelin, dont je me contenterai d'indiquer le principe, consistait à obtenir l'acide borique à l'état anhydre, en mélange avec des sels alcalins fixes, à peser ce mélange et à le traiter par des doses successives d'alcool auquel on mettait le feu, tant que la flamme présentait des parties colorées en vert. La perte de poids du résidu salin représentait la quantité d'acide borique. En essayant cette méthode, je reconnus avec surprise

qu'en évaporant, sans le faire brûler, un certain poids d'alcool sur un poids connu d'acide borique, la proportion d'acide borique volatilisée était beaucoup plus considérable que quand en employait, au lieu d'alcool, un poids égal d'eau. Les nombres suivants permettent d'en juger :

0gr,266 d'acide borique ont été mêlés avec 13 grammes d'eau. On a évaporé à sec et chauffé le résidu au rouge. L'acide fondu pesait 0,253; perte, 0,013 ou 5 pour 100.

0gr,260 d'acide fondu ont été mêlés avec 10 centimètres cubes d'alcool à 36 degrés. Le mélange a été évaporé à sec à une douce chaleur, et le résidu, chauffé à fusion, pesait 0,150; perte, 0,110 ou 42 pour 100.

En ajoutant encore 10 centimètres cubes d'alcool au résidu 0gr,150 et opérant comme précédemment, il n'est resté que 0,083. La perte a donc été de 0,067 ou 44 pour 100.

Enfin, une troisième addition de 10 centimètres cubes d'alcool a laissé un nouveau résidu de 0gr,038. La perte a donc été de 0,045 ou 54 pour 100.

Ces résultats devenaient tout à fait inexplicables, si l'on admettait que l'acide borique n'était entraîné par les vapeurs de l'eau et de l'alcool qu'en vertu de la tension de sa propre vapeur aux températures correspondantes à l'évaporation des deux liquides, puisque, dans ce cas, l'eau aurait dû entraîner plus d'acide borique que l'alcool. Il était à présumer que l'acide borique formait ici avec les éléments de l'alcool une combinaison plus volatile que l'acide lui-même, et par conséquent susceptible d'être entraînée par la vapeur de l'alcool en proportion beaucoup plus considérable. Ces prévisions se sont réalisées, et j'ai fini par isoler une véritable combinaison d'acide borique et d'éther, combinaison qui se forme dans des circonstances identiques à celles des expériences précédentes.

Borate éthylique.

Voici, après quelques tâtonnements, la méthode que j'ai

adoptée pour préparer ce produit : De l'acide borique fondu, réduit préalablement en poudre fine, ayant été placé dans une cornue tubulée, j'y ai ajouté un poids égal d'alcool absolu. Au bout de quelques minutes, la température du mélange s'est élevée à 50 degrés, celle de l'air extérieur étant de 18 degrés seulement (1). En chauffant la cornue dans laquelle plongeait un thermomètre, le liquide n'a commencé à bouillir que vers 95 degrés, et sa température s'est élevée constamment à partir de ce moment. Vers 110 degrés, on a arrêté la distillation pour recohober le liquide passé dans le récipient, et l'on a distillé de nouveau jusqu'à 110 degrés. L'acide borique s'était beaucoup gonflé pendant cette opération, et le liquide qui le surnageait quand la distillation était en marche, s'y est complétement imbibé du jour au lendemain. Quant au produit distillé, il avait l'odeur un peu alliacée de l'alcool absolu, se troublait fortement par l'eau, en déposant de l'acide borique, et brûlait avec une flamme complétement verte et des fumées blanches abondantes d'acide borique.

La masse demi-solide qui restait dans la cornue a été concassée et mise en digestion pendant vingt-quatre heures avec de l'éther anhydre qui l'a complétement désagrégée; la solution éthérée, devenue limpide, a été décantée dans une cornue placée dans un bain d'huile et munie d'un appareil de condensation. Il a fallu chauffer jusqu'à 200 degrés environ pour enlever les dernières traces d'éther et d'alcool. Il est resté dans la cornue une grande quantité d'un liquide visqueux, d'une couleur un peu ambrée, donnant à la température de 200 degrés des fumées épaisses au contact de l'air, et qui s'est solidifié par le refroidissement.

Ce produit, que je considère comme l'éther borique, se

(1) L'eau seule, versée sur de l'acide borique fondu réduit en poudre fine, produit un fort dégagement de chaleur. Ce fait indique suffisamment qu'une partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé s'y trouve à l'état d'eau basique.

rapproche beaucoup, par ses propriétés physiques, de l'acide borique et des borates, qui prennent, comme on sait, l'état vitreux par la fusion. C'est un véritable verre transparent, mais un verre déjà un peu mou à la température ordinaire, et qu'on peut étirer en fils très-fins vers 40 degrés. Il a une faible odeur éthérée, une saveur brûlante; étendu sur la peau, il donne lieu à une forte sensation de chaleur, et se transforme en une poussière blanche d'acide borique hydraté. La même altération s'opère par le contact de l'air avec l'éther borique, mais elle n'a lieu que très-lentement pour les fragments d'un certain volume; ils finissent par devenir tout à fait opaques. Trituré avec de l'eau, l'éther borique se décompose très-rapidement, en dégageant beaucoup de chaleur, et l'alcool régénéré peut être séparé de la liqueur aqueuse par la distillation.

L'éther borique est volatil, mais non distillable. Vers 200 degrés il donne à l'air des fumées épaisses; mais si l'on essaye de le distiller, il se décompose en laissant un résidu considérable d'acide borique fondu. Si on le dissout dans de l'alcool absolu et qu'on distille le mélange, l'alcool distillé entraîne une quantité d'éther borique telle, qu'il se prend presque en masse quand on y ajoute de l'eau.

Il est combustible et brûle avec une fumée blanche et production d'une belle flamme verte, en laissant un résidu d'acide borique fondu. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et retient ces corps avec une grande force, puisqu'il faut chauffer à 200 degrés pour en enlever les dernières traces. Ces dissolutions se prennent en masse par une addition d'eau.

Analyse. — L'analyse de l'éther borique m'a présenté d'assez grandes difficultés. L'état de mollesse de ce produit, son altérabilité à l'air rendent son maniement et son mélange avec l'oxyde de cuivre très-difficiles. J'étais obligé de ramollir l'éther en plongeant le flacon qui le contenait dans l'eau chaude, puis je retirais le produit en introduisant dans

le flacon une baguette de verre et façonnant ce qui s'y attachait en un certain nombre de boulettes qu'on pesait rapidement, et que l'on introduisait dans le tube à combustion, alternativement avec des couches d'oxyde de cuivre chaud; le reste de l'analyse ne présentait plus de difficultés.

Pour doser l'acide borique, je traitais un poids connu d'éther dans un large creuset de platine, par de l'ammoniaque liquide : la dissolution de l'éther s'opérait rapidement. Le borate d'ammoniaque, évaporé à sec et calciné jusqu'à fusion complète, m'a donné l'acide borique. Ce moyen d'analyse donne toujours une proportion d'acide borique trop faible, puisque ce corps est sensiblement volatil à la température de sa fusion, et qu'il peut être entraîné, en outre, par les produits de la décomposition du borate d'ammoniaque. Pour évaluer approximativement la perte, j'ai dissous un poids connu d'acide anhydre dans l'ammoniaque, j'ai évaporé à siccité et fondu le sel obtenu pour reproduire l'acide borique anhydre. Dans les expériences que j'ai faites, la perte sur l'acide n'a jamais été moindre de 2 pour 100, ni supérieure à 3 $\frac{1}{2}$ pour 100.

L'emploi de l'oxyde de plomb pour le dosage de l'acide borique m'a donné des résultats beaucoup moins satisfaisants que le traitement par l'ammoniaque.

Voici les résultats des analyses faites sur des produits obtenus dans plusieurs préparations différentes :

I. $0^{gr},716$ d'éther traités par l'ammoniaque ont donné 0,474 d'acide borique fondu; d'où 66,2 pour 100.

II. $0^{gr},721$ d'éther ont donné 0,486 d'acide borique; d'où 67,4 pour 100.

III. $1^{gr},183$ d'une autre préparation ont donné 0,789 d'acide borique; d'où 66,7 pour 100.

IV. 2 grammes d'une nouvelle préparation ont donné 1,334 d'acide borique; d'où 66,7 pour 100.

V. $0^{gr},932$ ont donné 0,683 d'acide carbonique et 0,370 d'eau.

VI. 1gr,062 d'une autre préparation ont donné 0,763 d'acide carbonique et 0,415 d'eau.

VII. 1gr,025 d'une autre préparation ont donné 0,744 d'acide carbonique et 0,410 d'eau.

Ces nombres donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Acide borique.	66,2	67,4	66,7	66,7	»	»	»
Hydrogène...	»	»	»	»	4,4	4,3	4,4
Carbone.....	»	»	»	»	20,0	19,6	19,8

dont la moyenne est :

Acide borique.....	66,7
Carbone.....	19,8
Hydrogène.....	4,4
Oxygène (par différence).....	9,1
	100,0

Le carbone et l'hydrogène se trouvent ici dans les mêmes rapports que dans l'éther; l'oxygène est notablement en excès; mais, comme il a été dosé par différence, toute l'erreur commise dans la détermination de l'acide borique se reporte sur cet élément. La formule

$$2(Bo\,O^3),\ C^4\,H^5\,O$$

est celle qui se rapproche le plus des résultats des analyses précédentes; elle donne :

Acide borique.....	872,0	65,4
Carbone.....	300,0	22,4
Hydrogène.....	62,5	4,7
Oxygène.....	100,0	7,6
	1334,5	100,0

On voit qu'il existe une assez grande différence entre les résultats de l'analyse et ceux du calcul, d'autant plus que l'acide borique, ayant été déterminé directement, se trouve

réellement dans la matière en proportion plus considérable que l'analyse ne l'indique. Si l'on avait déterminé l'oxygène en le calculant d'après le carbone et la composition de l'éther, et que l'on eût dosé l'acide borique par différence, on aurait eu :

Acide borique.....	69,2
Carbone.....	19,8
Hydrogène.....	4,4
Oxygène.....	6,6
	100,0

Quoi qu'il en soit, la différence entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience est trop considérable pour être attribuée aux erreurs d'analyse. Il faut admettre que l'éther borique contient une certaine quantité d'acide borique en excès disséminé uniformément dans toute la masse vitreuse, et cette supposition n'a rien d'invraisemblable quand on réfléchit au mode de préparation et aux propriétés de l'éther borique. Celui-ci, en effet, n'a présenté aucun de ces caractères qui servent de garantie à la pureté des corps, savoir, une forme cristalline déterminée ou un point d'ébullition constant. J'ai constaté, d'ailleurs, que l'éther ordinaire anhydre pouvait dissoudre une quantité notable d'acide borique anhydre; l'éther employé dans la préparation de l'éther borique aura sans doute dissous avec celui-ci une petite quantité d'acide borique qui se sera mélangée, après l'évaporation, avec le borate éthylique, en formant une masse homogène et transparente. Je compare cet effet à celui que produirait de l'acide borique ajouté dans du borax en fusion; il s'y dissoudra sans changer notablement l'aspect de la masse vitreuse, soit avant, soit après le refroidissement.

Décomposition de l'éther borique par la chaleur. — Soumis à l'action de la chaleur, l'éther borique fond d'abord, puis se décompose en se boursouflant et devenant de moins en

moins liquide. Il se dégage simultanément de l'alcool qui retient une grande quantité d'éther borique et un gaz incolore brûlant, avant d'avoir été lavé dans l'eau, avec une flamme verte. Après avoir traversé l'eau, le gaz brûle en produisant une flamme éclatante et présente d'ailleurs toutes les propriétés du gaz oléfiant. Ainsi, en le mélangeant avec son volume de chlore, tout s'est condensé en une matière huileuse plus légère que l'eau. Le résidu de la décomposition de l'éther borique est de l'acide borique anhydre, très-boursouflé, mais sans mélange de matières charbonneuses; il faut chauffer au rouge pendant longtemps avant que tout dégagement de gaz inflammables ait cessé. La décomposition de l'éther borique paraît d'autant plus difficile qu'il en reste moins dans la masse en fusion.

Ce dédoublement de la molécule d'éther en alcool et en gaz oléfiant est un fait dont il me paraît facile de trouver l'explication. Le premier produit de la décomposition de l'éther borique est sans doute de l'acide borique hydraté $2(Bo\,O^3)$, HO, et du gaz oléfiant C^4H^4, qui entraîne de l'éther borique à l'état de vapeur. L'acide borique monohydraté perd son eau à une température peu différente de celle qui produit la décomposition de l'éther; et comme la matière est très-visqueuse, et qu'ainsi la chaleur s'y propage très-difficilement, les deux décompositions peuvent s'effectuer simultanément. Il se dégagera donc en même temps du gaz oléfiant, de l'éther borique et de la vapeur d'eau, et ces deux derniers régénéreront de l'alcool et de l'acide borique.

Les faits que l'on remarque dans cette décomposition de l'éther borique sont bien d'accord avec l'explication précédente. Quand la décomposition commence, il passe beaucoup de gaz et peu de liquide à la distillation; on voit passer ensuite un liquide qui a tous les caractères de l'alcool contenant beaucoup d'éther borique. Enfin, de l'acide borique hydraté se dépose dans le liquide distillé et autour du

col de la cornue, dans la dernière période qui correspond à la décomposition complète de l'acide borique monohydraté.

Préparation du gaz oléfiant. — Ce mode de décomposition de l'éther borique permet de préparer avec facilité le gaz oléfiant. On mêle dans une cornue 4 parties d'acide borique fondu réduit en poudre fine, avec 1 partie d'alcool absolu; en chauffant convenablement ce mélange, il s'en dégage une grande quantité de gaz oléfiant, qui n'a besoin, pour être pur, que d'un lavage à l'eau pour retenir l'éther borique qu'il entraîne, et qui le fait brûler avec une flamme verte : ce qui reste dans la cornue peut servir à une nouvelle opération. Quand on prépare le gaz oléfiant par ce procédé, il faut prendre garde à l'obstruction des tubes par lesquels il se dégage; l'obstruction se produit par un dépôt d'acide borique hydraté très-cohérent, formé par des fibres normales à la surface du tube, et qui finiraient par se rejoindre sur son axe : il faut donc faire dégager le gaz par des tubes très-larges. On conçoit facilement pourquoi le dépôt d'acide borique hydraté dans le col de la cornue est ici beaucoup plus considérable que dans la décomposition de l'éther borique; cela tient à ce que la quantité d'acide monohydraté qui se décompose par la chaleur dans la panse de la cornue est au moins deux fois plus considérable dans un cas que dans l'autre.

En terminant ce qui se rapporte à l'action de l'acide borique sur l'alcool, je dirai quelques mots des essais que j'avais entrepris pour préparer des borovinates. J'ai mêlé 2 parties d'alcool absolu et 1 partie d'acide borique anhydre en poudre fine, et j'ai laissé le tout en contact pendant vingt-quatre heures. La liqueur, décantée et parfaitement éclaircie, a été saturée incomplétement par une solution alcoolique de potasse. Il s'est fait immédiatement un dépôt visqueux qui, redissous dans l'eau, a donné, par concentration, de beaux cristaux de biborate de potasse sans mélange d'aucun autre sel. L'évaporation à siccité de la liqueur al-

coolique n'a donné également qu'une très-petite quantité de borate alcalin.

Borate méthylique.

Action de l'acide borique sur l'esprit-de-bois. — L'action de l'acide borique sur l'esprit-de-bois est tout à fait comparable à celle qu'il exerce sur l'alcool; le mélange de ces deux corps à poids égaux produit une forte élévation de température. En chauffant la cornue à 100 ou 110 degrés, il ne passe à la distillation qu'une petite quantité de produit; en laissant refroidir la cornue, traitant la matière qu'elle contient par l'éther anhydre, et opérant du reste comme pour l'éther borique de l'alcool, on obtient un produit, l'éther borique méthylique, dont les propriétés sont tout à fait comparables à celles du borate éthylique. Il est mou et peut s'étirer en fils à la température ordinaire; traité par l'eau, il se décompose immédiatement, avec un grand dégagement de chaleur, en acide borique et en esprit-de-bois. Il brûle, comme l'éther borique de l'alcool, avec une belle flamme verte.

J'ai déterminé l'acide borique contenu dans ce produit, en le traitant par l'ammoniaque. Deux expériences m'ont donné 69,5 et 70,6 pour 100 d'acide borique fondu; cet acide était noir et renfermait une petite quantité de charbon disséminé; la proportion d'acide correspondante à la formule

$$2(BoO^3),\ C^2H^3O$$

serait 75,2 pour 100. Le produit obtenu était évidemment un peu impur, et contenait, outre le borate méthylique, des combinaisons d'acide borique avec ces produits pyrogénés qu'il est si difficile de séparer de l'esprit-de-bois.

L'esprit-de-bois est un réactif préférable à l'alcool pour faire reconnaître l'acide borique d'après la couleur de la flamme. Quand la solution alcoolique ne contient pas beaucoup d'acide borique, la couleur verte n'existe que sur les bords de la flamme, et il est souvent difficile de l'apprécier.

Avec l'esprit-de-bois, il suffit d'une faible quantité d'acide pour que la couleur verte se développe sur toute l'étendue de la flamme, résultat qui tient, sans doute, à ce que la flamme de l'esprit-de-bois est par elle-même moins colorée que celle de l'alcool.

En distillant l'esprit-de-bois sur un grand excès d'acide borique, on obtient un gaz incolore, soluble dans l'eau, et dont les propriétés rappellent complétement celles de l'éther méthylique C^2H^3O. Le mode de décomposition de l'éther borique méthylique est donc tout à fait différent de celui que présente le composé correspondant de l'alcool.

J'ai essayé de préparer du borométhylate de baryte en mêlant deux dissolutions : l'une d'acide borique anhydre dans l'esprit-de-bois, l'autre de baryte dans le même liquide. Le précipité qui s'est formé immédiatement consistait uniquement en borate de baryte; la liqueur ne retenait pas de sel dissous.

Borate amylique.

Action de l'acide borique sur l'alcool amylique. — L'huile de pommes de terre se comporte avec l'acide borique à peu près comme l'alcool et l'esprit-de-bois; l'élévation de température au contact est peu considérable; mais en chauffant la cornue, on voit l'acide borique augmenter beaucoup de volume. Si l'on n'a pas employé plus de 2 parties d'huile de pommes de terre pour 1 partie d'acide borique, il ne passe presque rien à la distillation de 130 à 180 degrés. En traitant ce qui reste dans la cornue par de l'éther anhydre, puis évaporant la solution éthérée et chauffant le résidu jusqu'à 250 ou 270 degrés, on obtient le borate amylique. Ce produit est tout à fait analogue, par son aspect, à l'éther borique de l'alcool; à la température de 20 degrés, il est visqueux et donne des fils très-fins, comme du verre en fusion pâteuse; il est transparent et d'une couleur un peu ambrée; son odeur rappelle celle de l'alcool amylique. Sa

saveur est brûlante; l'eau et le contact de l'air humide le décomposent de la même manière que l'éther borique de l'alcool.

On peut chauffer à 300 degrés le borate amylique sans qu'il s'altère. A cette température, il donne à l'air des fumées blanches abondantes; en chauffant davantage, il se boursoufle et finit par laisser de l'acide borique fondu. Le borate amylique brûle avec une flamme verte; il en est de même pour l'huile de pommes de terre qu'on a distillée sur de l'acide borique anhydre.

L'analyse de cet éther a été faite comme celle des produits précédents :

I. $0^{gr},994$ traités par l'ammoniaque ont donné 0,896 d'acide borique.

II. $0^{gr},974$ ont donné 1,401 d'acide carbonique et 0,640 d'eau.

III. $0^{gr},976$ ont donné 1,398 d'acide carbonique et 0,643 d'eau.

On tire de là :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide borique...	45,0	»	»	45,0
Hydrogène.....	»	7,3	7,3	7,3
Carbone.....	»	39,2	39,0	39,1
Oxygène.....	»	»	»	8,6
				100,0

Si l'on tient compte de la perte qu'on éprouve toujours en dosant l'acide borique, on trouvera que les résultats précédents se rapprochent beaucoup de ceux qui correspondraient à la formule

$$2(BoO^3), C^{10}H^{11}O,$$

qui donne :

Acide borique.....	872,0	46,9
Carbone.....	750,0	40,3
Hydrogène.....	137,5	7,3
Oxygène.....	100,0	5,5
		100,0

En distillant l'alcool amylique avec un excès d'acide borique, on obtient au delà de 300 degrés un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'huile de pommes de terre. Il commence à bouillir au-dessous de 100 degrés, mais son point d'ébullition s'élève rapidement, et ce qui reste dans la cornue vers 200 degrés n'est plus guère que de l'éther borique amylique qui avait été entraîné par les produits de la première distillation. Je n'ai pas terminé l'étude de cette réaction, qui permettrait peut-être de préparer l'éther amylique déjà entrevu par M. Balard.

On voit, d'après ce qui précède, que l'éther borique, en réagissant sur les divers alcools, produit, avec tous, des éthers composés dont la formule se rapporte assez exactement à celle du borax $2(BoO^3), NaO$. Ces éthers boriques possèdent tous des propriétés physiques comparables à celles que présentent les borates formés par des bases fixes. La propriété que possèdent les matières vitreuses de conserver, sur une grande longueur de l'échelle thermométrique, cet état moléculaire qu'on appelle l'état de mollesse, se retrouve dans les borates à base d'éther à un degré remarquable. Ces composés sont à la température ordinaire ce qu'est le borax au rouge naissant; leurs propriétés établissent une relation de plus entre les sels formés par les bases minérales et ceux produits par ces bases organiques volatiles qu'on a désignées sous le nom d'éthers. On peut présumer, par analogie, que si l'on pouvait observer facilement les propriétés des éthers composés à des températures très-bases, ou bien les propriétés des sels minéraux formés par les mêmes acides, à des températures très-élevées, on arriverait à des points de contact nombreux et fort intéressants entre les deux classes de corps.

L'action que l'acide borique anhydre exerce sur les composés organiques mérite encore d'être signalée à un autre point de vue. L'acide borique est un agent de déshydratation puissant qui pourra, je crois, être utilisé dans un grand

nombre de circonstances. Sa préparation est beaucoup plus facile, et son emploi plus commode que ceux de l'acide phosphorique anhydre; mais il est vrai de dire que son action sera sans doute moins énergique, surtout à des températures élevées. Son emploi permettra probablement d'obtenir des composés qu'on n'a pas encore préparés avec les agents de déshydratation connus jusqu'ici.

§ II. — *Des combinaisons de l'acide silicique avec les éthers.*

L'analogie qui existe entre plusieurs des combinaisons du bore et celles correspondantes du silicium m'avait porté à penser que la silice pourrait aussi se combiner aux éthers; mais cette terre n'ayant aucune affinité pour l'eau, je ne pouvais pas employer, pour produire la combinaison, un procédé semblable à celui qui avait fourni les divers éthers boriques. La décomposition des silicates alcalins anhydres par une dissolution d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu ne m'a rien donné non plus de satisfaisant; mais en essayant l'action du chlorure de silicium sur l'alcool et ses congénères, j'ai pu, au contraire, arriver à des résultats d'une grande netteté.

La préparation du chlorure de silicium est, comme on sait, une opération qui présente des difficultés d'exécution, surtout quand on cherche à obtenir des quantités un peu considérables de produits. J'ai employé le procédé de M. Œrsted, mais en modifiant un peu son appareil. Je vais indiquer ici les principales précautions à prendre pour obtenir le chlorure de silicium sûrement et en assez grande quantité pour pouvoir préparer les éthers siliciques et les étudier commodément.

Le procédé de M. Œrsted consiste, comme on sait, à faire passer du chlore sur un mélange intime de silice et de charbon, et à soumettre au froid les produits qui se dégagent, pour condenser le chlorure de silicium qu'ils entraînent. Il faut, pour que la réaction ait lieu, que la silice ait

été préparée chimiquement et soit à l'état soluble dans les alcalis; le quartz, même broyé aussi finement que possible, ne donne pas de chlorure de silicium en quantité notable.

Après avoir mélangé la silice avec son poids de noir de fumée, on y a ajouté assez d'huile pour former avec le mélange une pâte ferme qu'on a maniée pendant longtemps, et qu'on a façonnée ensuite en longs boudins. Ceux-ci ont été découpés en morceaux de la grosseur d'une noisette, puis roulés dans de la poussière de charbon de bois, et enfin calcinés dans un creuset de terre; on arrête la calcination quand il ne sort plus de flamme blanche autour du couvercle du creuset. Aussitôt qu'il est refroidi, on introduit les boulettes dans une cornue de grès d'un litre environ de capacité, et munie sur le côté d'une tubulure d'environ $0^m,30$ de hauteur; un tube en porcelaine d'un très-petit diamètre, et de $0^m,60$ de longueur, s'ajustait, au moyen d'un bouchon, sur la tubulure en grès, et venait plonger jusqu'au fond de la cornue. C'est par ce tube, dont l'extrémité supérieure était élevée de 50 centimètres environ au-dessus du dôme de la cornue, qu'on faisait arriver un courant de chlore desséché par le chlorure de calcium et l'acide sulfurique; la cornue était disposée dans un fourneau à réverbère muni de son laboratoire, mais sans dôme. Au col de la cornue était adaptée une allonge, suivie d'un tube en U plongé dans un mélange réfrigérant. A la partie inférieure de ce tube en U était soudé un tube droit qui traversait le fond du vase contenant la glace, et qui amenait le chlorure de silicium condensé dans un petit flacon bien sec.

Avant d'adapter à la cornue l'appareil de condensation, il est convenable de la chauffer assez fortement, tout en y faisant passer le courant de chlore, afin de se débarrasser de la vapeur d'eau que les boulettes condensent avec une grande rapidité par leur exposition à l'air. Quand le col de la cornue n'est plus sensiblement humide, on adapte l'allonge et le condenseur; le chlorure de silicium ne tarde

pas à se dégager, et vient couler goutte à goutte dans le petit flacon disposé au-dessous du mélange réfrigérant. Si l'on ne prenait pas les précautions que je viens de rappeler, la vapeur d'eau se condenserait dans l'allonge, et le chlorure de silicium produirait ensuite une farine siliceuse qui obstruerait les tubes et obligerait de démonter l'appareil à plusieurs reprises dans le cours de l'opération. Dans le commencement de l'expérience, le chlorure de silicium est limpide et incolore; après quelques heures de marche, il est jauni par le chlore qu'il tient en dissolution, et sa production diminue de plus en plus. Au bout de trois à quatre heures de feu, on peut arrêter l'opération; elle produit 60 à 80 grammes de chlorure de silicium.

Après avoir traversé le condenseur, les gaz contiennent encore une quantité notable de chlorure de silicium qu'on reconnaît à leur odeur acide et irritante; un second condenseur en U, semblable en tout au premier et disposé à sa suite, permet de recueillir une certaine quantité de produit.

Pour enlever au produit l'excès de chlore qu'il contient encore, on le laisse en digestion pendant quelques jours sur du mercure jusqu'à décoloration, puis on le distille; il est alors parfaitement limpide et tout à fait incolore.

Silicates éthyliques.

J'ai réussi à préparer trois combinaisons distinctes de la silice avec l'éther, contenant, pour la même proportion de base, des quantités d'acide croissant comme les nombres 1, 2, 4. La réaction de l'alcool sur le chlorure de silicium a été le point de départ de la préparation de ces composés; je vais les décrire successivement, en commençant par ceux qui renferment la moindre proportion de silice.

Protosilicate éthylique.

Quand on verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, il se produit une réaction très-vive,

un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique accompagné d'un *abaissement considérable de température;* la liqueur reste limpide et incolore. Lorsque le poids de l'alcool ajouté est devenu à peu près égal à celui du chlorure de silicium contenu dans la cornue, le dégagement du gaz cesse et la température s'élève sensiblement; on ajoute alors une quantité d'alcool égale au dixième de ce qu'on avait versé déjà, et l'on distille avec un thermomètre placé dans la cornue. Il se dégage d'abord beaucoup d'acide chlorhydrique gazeux, puis une petite quantité d'un produit très-acide vers 90 degrés : à partir de ce moment, la température du liquide s'élève rapidement; quand elle atteint 160 degrés, on change de récipient, et l'on voit passer entre 160 et 180 degrés un produit très-abondant que l'on recueille à part et qui représente presque tout le liquide contenu dans la cornue, si l'alcool employé est tout à fait anhydre.

Le liquide, distillé entre 160 et 180 degrés, est ordinairement un peu acide; on y ajoute quelques gouttes d'alcool absolu, et l'on distille de nouveau en fractionnant les produits : la presque totalité du liquide contenu dans la cornue passe entre 165 et 170 degrés. Une troisième distillation suffit ordinairement pour fournir un produit dont le point d'ébullition se fixe entre 165 et 166 degrés.

Le liquide ainsi obtenu est parfaitement limpide et incolore; il a une odeur éthérée assez agréable, une saveur forte et poivrée; sa densité a été trouvée de 0,933 à 20 degrés. Il est insoluble dans l'eau et nage comme une huile à sa surface; mais au bout d'un certain temps, il se décompose avec dépôt de silice gélatineuse et formation d'alcool. La liqueur n'est pas acide et ne se trouble pas par le nitrate d'argent, si l'éther a été convenablement préparé; l'air humide finit aussi par le décomposer. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; l'eau précipite ces dissolutions; il est combustible et brûle avec une flamme éclatante accompagnée d'une poussière blanche de silice

extrêmement divisée. La silice ainsi obtenue est à l'état de la modification insoluble dans les alcalis.

L'acide sulfurique, mis en présence de l'éther silicique, donne immédiatement un dépôt de silice et une liqueur acide qui a été saturée par du carbonate de baryte et a fourni un sel soluble qui m'a paru être du sulfovinate de baryte.

Traité par l'acide fluorhydrique gazeux, dans une capsule de platine, l'éther silicique disparaît rapidement en donnant des fumées blanches de fluorure de silicium.

L'action du chlore sur l'éther silicique est très-énergique. Elle fournit des produits chlorés dont l'examen n'est pas terminé, et sur lesquels je me propose de revenir.

Une solution alcoolique de potasse le dissout, et les acides en séparent ensuite de la silice gélatineuse; une solution d'ammoniaque dans l'alcool à 36 degrés le dissout également, mais la liqueur se prend en masse, au bout de quelque temps, par le dépôt de la silice.

Analyse. — Le carbone et l'hydrogène se déterminent facilement par les procédés ordinaires. Quant à la silice, je l'ai obtenue en traitant l'éther contenu dans un creuset de platine, par de l'alcool aqueux et de l'ammoniaque, évaporant à siccité et calcinant la silice qui reste comme résidu.

Voici les résultats des analyses :

		gr
I.	Éther	0,385
	Acide carbonique	0,645
	Eau	0,335
II.	Éther	0,366
	Acide carbonique	0,616
	Eau	0,320
III.	Éther	0,428
	Acide carbonique	0,720
	Eau	0,369
IV.	Éther	1,603
	Silice	0,466
V.	Éther	1,580
	Silice	0,458

On tire de là, pour la composition de la substance :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Hydrogène.	9,7	9,7	9,6	»	»	9,66
Carbone...	45,7	45,8	45,8	»	»	45,77
Oxygène...	»	»	»	»	»	15,52
Silice.....	»	»	»	29,1	29,0	29,05
						100,00

Si l'on adopte

$$SiO$$

pour la formule de la silice, et si l'on prend le nombre 88,9, récemment déterminé par M. Pelouze, pour l'équivalent du silicium, on trouvera que les analyses précédentes se rapportent évidemment à la formule

$$SiO, C^4H^5O,$$

qui donne :

Silice.....	29,0
Carbone.....	46,0
Hydrogène.....	9,6
Oxygène.....	15,4
	100,0

J'ai pris deux fois la densité de vapeur du protosilicate éthylique. Voici les données de ces expériences, faites par la méthode de M. Dumas :

Excès de poids du ballon fermé...	$0^{gr},854$	$0^{gr},820$
Baromètre.....	$0^{m},760$	$0^{m},7525$
Température de l'air extérieur...	20°,5	15°,8
Température du bain.....	190°,0	200°,0
Air restant.....	5^{cc}	2^{cc}
Capacité du ballon.....	204^{cc}	191^{cc}
Poids du litre de vapeur.....	$9^{gr},319$	$9^{gr},75$
Densité.....	7,18	7,46
Moyenne des deux expériences.	7,32	

La densité calculée serait 7,21, si l'on admettait que

1 équivalent d'éther silicique SiO, C^4H^5O correspond à 1 volume de vapeur seulement. Les résultats de l'expérience sont très-voisins de ceux fournis par le calcul. Ce mode de condensation ne s'était pas encore présenté avec les éthers composés, dont la molécule représente ordinairement, comme on sait, 2 ou 4 volumes.

La réaction qui donne naissance au protosilicate éthylique est très-simple, et peut s'exprimer par la formule suivante :

$$SiCl + C^4H^6O^2 = SiO, C^4H^5O + HCl.$$

Un équivalent de chlorure de silicium (532) réagit sur 1 équivalent d'alcool (575). On voit que le chlorure de silicium a produit 1 volume d'éther silicique égal au sien.

Je dois revenir ici sur quelques particularités de la réaction de l'alcool absolu sur le chlorure de silicium. Le dégagement d'acide chlorhydrique est accompagné, comme je l'ai déjà fait remarquer, d'un grand abaissement de température. Voilà donc une véritable réaction chimique très-vive, produisant du froid, fait qui, je crois, est le premier de ce genre démontré par l'expérience. On a admis généralement jusqu'ici que toute action chimique produisait de la chaleur (1); cela tient sans doute à ce que les réactions

(1) J'ai montré, il y a plusieurs années déjà, qu'en s'appuyant sur les recherches de Dulong, relatives aux chaleurs de combustion, on arrivait à ce résultat curieux et fort important par ses applications à la théorie des fourneaux, que l'acide carbonique, en se changeant en oxyde de carbone au contact du charbon, produisait une absorption considérable de chaleur qui devenait latente. Il est probable qu'il y a de même absorption de chaleur dans beaucoup de réactions qui ne peuvent avoir lieu qu'à l'aide d'une chaleur soutenue; je citerai, entre autres, la préparation du sulfure de carbone. La grande quantité de soufre qui échappe à la combinaison quand on le fait passer en proportion un peu trop forte sur le charbon, semble prouver qu'il faut une réaction lente, afin que le rayonnement des parois du tube puisse maintenir constamment le charbon à la température nécessaire pour la formation du produit. En comparant la chaleur de combustion du sulfure de carbone à celle des deux éléments pris séparément, on arrivera facilement à apprécier la quantité de chaleur rendue latente dans leur combinaison.

qui donnent l'effet contraire exigent, la plupart du temps, pour s'effectuer, le secours d'une source extérieure de chaleur qui masque l'absorption calorifique produite par la combinaison.

J'ai dit, plus haut, que pour préparer le protosilicate éthylique, on versait l'alcool dans le chlorure de silicium; on peut opérer autrement et verser le chlorure de silicium dans l'alcool. Dans ce cas, la température du mélange s'élève beaucoup, et il est nécessaire de verser le chlorure goutte à goutte; autrement, il y aurait projection. A mesure que la quantité de chlorure de silicium augmente, la température s'abaisse, et le dégagement de gaz acide chlorhydrique devient de plus en plus abondant; en soumettant le mélange à la distillation, après avoir employé les mêmes proportions relatives de chlorure et d'alcool que dans l'expérience décrite plus haut, on obtient encore le protosilicate éthylique. Ce mode de préparation est tout aussi commode que celui que j'ai décrit d'abord. On voit que la production du froid, dans la première réaction, tient à ce que l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition de l'eau de l'alcool par le chlorure de silicium est en présence d'un excès de chlorure, et doit se dégager à l'état de gaz, ce qui détermine une grande absorption de chaleur. Quand, au contraire, on verse le chlorure dans l'alcool, celui-ci est en excès dans le premier moment, l'acide chlorhydrique reste dissous, et la température s'élève pour s'abaisser à mesure que la proportion de chlorure versée augmente, et que l'acide se dégage en plus forte proportion à l'état gazeux.

Bisilicate éthylique.

J'ai fait remarquer, en décrivant la préparation du protosilicate, qu'on mettait de côté le produit qui distille entre 160 et 180 degrés; ce qui reste dans la cornue, quand cette température a été atteinte, est une fraction d'autant plus faible du volume total du liquide, que l'al-

cool était plus voisin de l'état anhydre. Si l'on continue la distillation à partir de 180 degrés, on voit que la température du liquide s'élève constamment jusqu'à 360 degrés. Les produits de la distillation sont toujours liquides, transparents et incolores; en les fractionnant et les analysant, on trouve que le carbone et l'hydrogène restent toujours dans le même rapport que dans l'éther, mais la proportion de silice et la densité du liquide vont constamment en augmentant, à mesure que la température s'élève. J'ai conclu de ce résultat, que la silice et l'éther se combinaient au moins en deux proportions; la formation de l'éther contenant plus de 1 équivalent de silice pour 1 d'éther, m'a paru tenir à la décomposition de l'eau mêlée à l'alcool par le chlorure de silicium, et à la dissolution de la silice formée dans le protosilicate éthylique. En effet, le mélange de chlorure de silicium et d'alcool un peu aqueux ne se trouble pas à la distillation, même après l'expulsion de la totalité de l'acide chlorhydrique, ce qui prouve bien que toute la silice est restée en combinaison, et, d'un autre côté, de l'alcool contenant une certaine proportion d'eau ne donne pas de protosilicate.

Si l'on fait réagir sur le chlorure de silicium de l'alcool contenant 1 équivalent d'eau pour 1 d'alcool (16 pour 100), dans le rapport de 1 équivalent de chlorure pour $\frac{1}{2}$ d'alcool bihydraté, le dégagement d'acide chlorhydrique a lieu comme à l'ordinaire; mais la température du liquide contenu dans la cornue s'élève de 160 jusqu'à 350 degrés, sans qu'il passe une quantité un peu notable de produit. A ce moment, on enlève le thermomètre à mercure, on change de récipient, et en continuant à chauffer, on voit bientôt passer un produit abondant et incolore. En distillant à siccité, il reste ordinairement dans la cornue une certaine quantité de silice très-boursouflée, mais presque incolore. Le liquide, distillé à partir de 350 degrés, a été rectifié avec un thermomètre placé dans la cornue; on a recueilli

à part une très-petite quantité de produit, qui distille jusqu'à 350 degrés, moment où l'on enlève le thermomètre; puis on continue la distillation, et l'on voit la presque totalité du liquide restant dans la cornue passer en quelques instants dans le récipient. Il ne m'a pas paru douteux qu'un produit distillant avec autant de rapidité ne fût un produit défini, ayant un point d'ébullition fixe vers 360 degrés.

Ce nouveau composé est un liquide incolore, beaucoup moins mobile que le protosilicate; il a une odeur et une saveur faibles: sa densité, à 24 degrés, a été trouvée de 1,079. Il est insoluble dans l'eau et ne se décompose que très-lentement par son contact avec elle; l'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il est combustible, mais beaucoup moins que le protosilicate: il faut le chauffer assez fortement pour qu'il prenne feu au contact d'un corps en combustion.

Son analyse a donné les résultats suivants:

I. $0^{gr},238$ traités par l'alcool ammoniacal ont laissé 0,545 de silice.

II. $1^{gr},298$ d'une autre préparation ont donné 0,570 de silice.

III. $0^{gr},639$ d'éther ont produit 0,440 d'eau et 0,853 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},551$ d'éther ont donné 0,381 d'eau et 0,730 d'acide carbonique.

On en déduit pour sa composition:

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Silice.....	44,0	43,9	»	»	43,95
Carbone.....	»	»	36,4	36,2	36,30
Hydrogène...	»	»	7,8	7,7	7,75
Oxygène....	»	»	»	»	12,00
					100,00

Ces résultats se rapprochent beaucoup de ceux qui correspondraient à la formule

$$2\,(SiO),\ C^4H^5O,$$

qui donne :

Silice	44,8
Carbone	35,8
Hydrogène	7,5
Oxygène	11,9
	100,0

Sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$2(SiCl) + C^4H^6O^2 + HO = 2(SiO), C^4H^5O + 2(HCl).$$

On peut obtenir, du reste, le bisilicate éthylique en partant du protosilicate; il suffit, pour cela, d'ajouter à celui-ci une quantité calculée d'alcool d'un titre connu, mais suffisamment concentré pour dissoudre facilement l'éther, puis de distiller. La liqueur reste bien limpide; l'alcool se volatilise de 90 à 100 degrés, et le point d'ébullition s'élève rapidement à 350 degrés: l'eau mêlée à l'alcool agit en enlevant à l'éther silicique la moitié de sa base qui se change en alcool :

$$2(SiO, C^4H^5O) + HO = 2(SiO), C^4H^5O + C^4H^6O^2.$$

J'ai reproduit un grand nombre de fois le bisilicate éthylique, et je n'ai jamais trouvé dans les produits distillés au delà de 350 degrés, moins de 43 et plus de 44,1 pour 100 de silice. Quant aux produits qui distillent entre 180 et 350 degrés, ce sont des mélanges des deux éthers; car, en les rectifiant, je n'ai jamais pu obtenir un point d'ébullition et une composition constants. Ces produits peuvent servir à préparer du bisilicate, en y ajoutant de l'alcool aqueux en certaines proportions.

Quadrisilicate éthylique.

Si l'on ajoute un peu d'alcool aqueux à du bisilicate, ou bien à l'un de ces produits intermédiaires qui distillent entre 200 et 350 degrés, on observera à la distillation toutes les phases que j'ai indiquées tout à l'heure, c'est-à-dire un

dégagement d'alcool d'abord, puis la distillation d'une certaine quantité de bisilicate au delà de 360 degrés. Quand la majeure partie du liquide contenu dans la cornue a passé dans le récipient, il faut suivre avec beaucoup de soin la marche de la distillation, et l'arrêter au moment où le liquide de la cornue devient un peu visqueux, ce que l'on reconnaît aisément à la difficulté que mettent les bulles de vapeur à le traverser. Par le refroidissement, ce liquide se solidifie en une masse transparente, d'une couleur un peu ambrée, à cassure vitreuse. C'est encore une combinaison de silice et d'éther, contenant plus de silice que les deux précédentes.

Le quadrisilicate éthylique paraît inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100 degrés: ses angles s'arrondissent seulement à cette température. Si on le chauffe fortement, il se fond, puis se décompose en se boursouflant; du bisilicate distille, et il reste de la silice: c'est la décomposition de ce produit qui fournit la silice qu'on trouve, comme résidu, dans les cornues où l'on prépare le bisilicate. Cette décomposition paraît s'opérer à une température qui n'est pas très-supérieure à celle nécessaire pour la distillation du bisilicate, et cette circonstance explique le soin qu'il faut mettre pour pouvoir obtenir le produit vitreux.

Il se dissout dans l'éther, l'alcool anhydre et les autres éthers siliciques.

I. $0^{gr},374$ ont laissé par l'alcool ammoniacal 0,235 de silice.
II $0^{gr},381$ d'une autre préparation ont laissé 0,233 de silice.
III. $0^{gr},693$ ont donné 0,326 d'eau et 0,610 d'acide carbonique.

On déduit de là:

	I.	II.	III.	Moyenne.
Silice	62,3	61,2	»	61,7
Carbone	»	»	24,0	24,0
Hydrogène	»	»	5,2	5,2
Oxygène	»	»	»	9,1
				100,0

La formule

$$4(SiO), C^4H^5O$$

donnerait :

Silice	61,9
Carbone	24,7
Hydrogène	5,1
Oxygène	8,3
	100,0

Le mode de préparation du produit ne permettait guère d'espérer une coïncidence plus complète entre l'observation et le calcul. Ce qui m'a porté à penser que cette matière vitreuse était un produit défini, c'est que j'ai pu la reproduire un assez grand nombre de fois, et toujours avec une composition à peu près constante. Il suffit, du reste, d'une légère différence dans sa composition pour que ses propriétés physiques soient très-sensiblement modifiées. Ainsi j'ai obtenu, dans une opération, un produit vitreux assez mou à la température ordinaire pour qu'on ait pu l'étirer en fils d'une extrême finesse. Traité par l'alcool ammoniacal, il a donné 60,3 pour 100 de silice, c'est-à-dire un nombre peu différent de celui qui correspond au quadrisilicate. Je suis porté à considérer le quadrisilicate comme la combinaison la plus acide, la combinaison limite; mais, en même temps, je crois à l'existence de produits vitreux intermédiaires entre le quadrisilicate et le bisilicate. Ainsi l'on voit, par l'expérience que je viens de rappeler, qu'une quantité un peu plus grande de base dans le produit le rend beaucoup plus mou, tout en lui laissant les propriétés d'un véritable verre. Je ne puis m'empêcher de comparer ce résultat à ceux que présentent, sous l'action de la chaleur, les silicates alcalins; un peu plus d'alcali, ajouté à une combinaison déjà vitreuse, en augmente la fusibilité, exactement comme cela arrive pour les silicates à base d'éther. Seulement ici, comme dans le cas de l'éther borique, le verre est ramol-

lissable à la température ordinaire, tandis que l'état de mollesse des silicates alcalins ou des silicates métalliques ne se manifeste qu'à des températures élevées.

Je dois ajouter que, pour préparer facilement le silicate vitreux, il est convenable de ne verser dans les éthers liquides, moins riches en silice, qu'une quantité d'alcool aqueux beaucoup moindre que celle nécessaire pour opérer complétement leur transformation en quadrisilicate. La majeure partie du bisilicate distille alors sans altération. Je ne préparais à la fois que 3 ou 4 grammes au plus d'éther solide; quand on opère sur une plus grande quantité de produit, il est difficile de chauffer assez uniformément la masse devenue pâteuse pour l'obtenir dans un état constant.

On peut conclure de ce qui précède, que l'oxyde d'éthyle et la silice peuvent former au moins trois combinaisons distinctes. La première, celle qui contient autant d'oxygène dans l'acide que dans la base, est celle qu'il est le plus facile d'obtenir pure. Le bisilicate paraît être la limite des combinaisons distillables; enfin, le quadrisilicate celle des combinaisons possibles.

Silicate amylique.

Quand on fait réagir l'alcool amylique sur le chlorure de silicium, on a des résultats tout à fait analogues à ceux produits par l'alcool du vin. On observe d'abord un dégagement considérable de gaz chlorhydrique et un abaissement de température. En continuant à verser l'huile de pommes de terre dans le chlorure de silicium, la température finit par s'élever en même temps que le dégagement gazeux devient beaucoup plus faible. En soumettant le mélange à la distillation dans une cornue munie d'un thermomètre, on chasse encore beaucoup d'acide chlorhydrique. L'excès d'alcool amylique distille à son tour. Quand la température s'est élevée à 300 degrés, on change de récipient; de 320 à 340 degrés il passe un produit abondant, limpide et incolore;

ce qui reste dans la cornue n'est qu'une faible fraction du volume primitif.

Le produit distillé de 320 à 340 degrés a été rectifié à deux reprises; en recueillant à part le produit qui passait vers le milieu de la distillation, j'ai obtenu ainsi un liquide dont le point d'ébullition s'est constamment maintenu entre 322 et 325 degrés, et qui est l'éther silicique amylique.

Le silicate amylique est incolore; son odeur faible rappelle l'odeur de l'huile de pommes de terre. Sa densité a été trouvée de 0,868 à 20 degrés; il est soluble, en toutes proportions, dans l'alcool, l'éther et l'huile de pommes de terre. L'eau ne le dissout pas et le décompose avec beaucoup plus de lenteur que les silicates éthyliques; il brûle, quand on le chauffe, avec une longue flamme blanche, et dépose de la silice en poudre impalpable.

La solution alcoolique d'ammoniaque ne décomposant que très-difficilement le silicate amylique, j'ai dû, pour obtenir la silice, le traiter par une solution alcoolique de soude, et séparer la silice par l'acide chlorhydrique et l'évaporation à siccité.

I.	1gr,241 traités comme je viens de l'indiquer ont laissé 0,199 de silice.	
II.	Matière	0,365
	Acide carbonique	0,848
	Eau	0,389
III.	Matière	0,413
	Acide carbonique	0,963
	Eau	0,434

On tire de là :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Silice	16,04	»	»	16,04
Carbone	»	63,34	63,59	63,47
Hydrogène	»	11,83	11,70	11,76
Oxygène	»	»	»	8,73
				100,00

Ces résultats sont bien d'accord avec la formule

$$SiO, C^{10}H^{11}O,$$

qui donne :

Silice	16,01
Carbone	63,78
Hydrogène	11,69
Oxygène	8,52
	100,00

Ce composé correspond au protosilicate éthylique. J'ai cherché à déterminer sa densité de vapeur; voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon fermé	1^{gr},632
Baromètre	0^{gr},764
Température de l'air	22°
Température du bain d'alliage	355°
Air restant	6^{cc}
Capacité du ballon	222^{cc}
Densité de la vapeur	15^{gr},2

La matière restée dans le ballon avait sensiblement bruni ; c'est sans doute à cette circonstance qu'il convient d'attribuer la différence entre le nombre donné par l'observation et celui fourni par le calcul, qui serait 13,0, en admettant que $SiO, C^{10}H^{11}O$ représente un volume de vapeur.

Je n'ai pas réussi à préparer les silicates amyliques correspondant au bisilicate et au quadrisilicate éthyliques ; à une température peu supérieure à celle où distille le silicate neutre, la liqueur brunit, et donne à la distillation des produits également colorés. Je n'ai pas poussé plus loin mes recherches à ce sujet.

J'ai essayé aussi la réaction de l'esprit-de-bois sur le chlorure de silicium : les circonstances de l'expérience ont été les mêmes qu'avec l'alcool du vin et l'huile de pommes de terre; seulement la liqueur s'est fortement colorée en

brun, et les produits de la distillation étaient constamment noirs et fétides, bien que j'aie apporté tous mes soins à la purification de l'esprit-de-bois. Je n'ai pas donné suite à ces expériences.

Hydrate silicique.

Les éthers siliciques éprouvent, par le contact de l'eau, la même décomposition que la plupart des autres éthers composés; de l'alcool se régénère, et la silice est mise en liberté. Cette décomposition s'opère assez rapidement pour le protosilicate éthylique, plus lentement pour le bisilicate, et très-difficilement pour l'éther silicique amylique. Elle fournit, dans tous les cas, de la silice gélatineuse semblable, par son aspect, à celle que donne la décomposition des silicates par les acides; mais si on laisse simplement l'éther en contact prolongé avec une atmosphère humide, on le voit, au bout d'un certain temps, variable pour chaque espèce d'éther silicique, se solidifier en une masse transparente. Celle-ci est très-tendre et très-fragile dans les premiers temps qui suivent la solidification, mais non à l'état gélatineux. Sous les doigts, elle s'écrase facilement, en donnant une poussière blanche. Elle se contracte de plus en plus sous l'influence de l'air humide, et finit par donner, au bout de deux à trois mois, un produit transparent, sans traces de cristallisation, mais ayant l'éclat et la cassure vitreuse du quartz hyalin; en même temps, cette substance devient dure et susceptible de rayer le verre, bien qu'avec difficulté : sa densité est de 1,77 (1).

---

(1) Remarques de M. Biot relatives à la communication de M. Ébelmen (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 502, 1845) :

« Il y a environ deux mois que M. Ébelmen voulut bien me confier une petite plaque de sa silice coagulée, pour examiner si, dans cet état, elle manifesterait un pouvoir rotatoire. Cette plaque était parfaitement diaphane; mais, s'étant naturellement formée par dépôt, au fond du flacon d'où l'éther s'était évaporé, ses deux surfaces étaient irrégulières et son épaisseur inégale. N'osant pas la faire polir, de crainte qu'elle ne se brisât,

Quand on opère sur du protosilicate éthylique, on remarque que son volume diminue considérablement dans les premiers jours de son exposition à l'air humide, avant que la solidification ait lieu. Il commence par se transformer en bisilicate : la diminution de volume n'a pas lieu par suite de l'évaporation de l'éther silicique, et il est facile de s'en assurer. Pour cela, on place du protosilicate éthylique dans un petit flacon à fond plat, à ouverture étroite, et l'on

---

je la plaçai entre deux glaces minces à faces parallèles, dans un anneau de verre, que je remplis d'huile d'olive blanchie par une longue exposition à la radiation solaire. La vision devient alors possible et même fort nette à travers ce système, malgré l'irrégularité des surfaces et l'inégalité d'épaisseur de la plaque solide, ce qui montrait que son indice de réfraction propre devait différer peu de celui de l'huile qui l'enveloppait.

» L'observation optique devient ainsi très-facile, sans danger de rupture. Je ne découvris aucune trace de pouvoir rotatoire, résultat auquel je m'attendais; mais, ce qui me surprit davantage, je n'aperçus aucun de ces effets de polarisation irréguliers que produisent généralement les plaques des substances qui se solidifient par dépôt, comme les plaques de gomme arabique ou de gelée animale. La solidification semblait donc ici être résultée d'un simple rapprochement, exempt de contractions et d'expansions localement opérées.

» Avant d'insérer ici ces résultats, j'ai désiré les revoir sur les échantillons qui avaient été présentés à l'Académie, et dont le plus grand est vraisemblablement le même que j'avais étudié. Il me semble toutefois moins grand qu'alors, peut-être par un effet de rupture partielle. Mais surtout, quand il fut enveloppé d'huile, la transmission de la lumière à travers le système des deux corps me parut beaucoup moins facile et moins nette qu'anciennement. Peut-être l'échantillon avait-il continué de se contracter, ce qui avait rendu son indice de réfraction plus différent de celui de l'huile qu'il ne l'était alors. En outre, sa configuration était devenue extrêmement irrégulière. Son épaisseur était, à un de ses bouts, environ 3 millimètres; à l'autre, 4. Avec une plaque de quartz cristallisé, perpendiculaire à l'axe, de telles épaisseurs produiraient, à l'œil nu, pour la teinte de passage, des déviations de 72 et 96 degrés.

» Toutefois, il se montra encore entièrement dépourvu de pouvoir rotatoire, même en l'étudiant par l'appareil à deux rotations B, décrit plus haut, page 459. Seulement, la différence de réfraction, opérée aux superficies irrégulières des deux substances en contact, distordait les deux images, sans altérer leur identité de teinte. Je n'aperçus pas non plus d'effets de polarisation sensibles, décelant des contractions ou des expansions locales, dont l'existence pût devenir ainsi directement manifeste.

» Conformément au désir de M. Arago, je remis à M. Soleil cet échan-

dispose celui-ci, resté ouvert, dans un verre dont le fond est recouvert d'une légère couche d'eau, puis on recouvre le verre d'une plaque enduite de suif pour intercepter la communication avec l'air extérieur. On voit d'abord le volume du liquide diminuer de près de moitié sans dépôt de matière solide, puis, en très-peu de temps, la liqueur se prend en masse. Si l'on enlève la plaque qui recouvre le vase après que la solidification a eu lieu, et qu'on examine l'eau qui recouvre le fond du verre, on n'y trouve pas une trace de silice, mais seulement de l'alcool produit par la décomposition de l'éther. On peut en conclure que les vapeurs d'é-

---

tillon, et quelques autres de dimensions beaucoup moindres qui l'accompagnaient, afin de travailler, s'il était possible, quelqu'un de ceux-ci en prisme, et le plus grand en une plaque à surface plane et polie. Je le lui laissai ainsi dans son anneau, enveloppé d'huile, tel que je l'avais étudié, afin qu'il pût l'observer lui-même. Il n'y reconnut pas non plus de pouvoir rotatoire. Mais soupçonnant qu'il pourrait offrir quelques faibles apparences de retrait, il le combina par transmission avec une de ces lames minces de chaux sulfatée que j'ai employées pour manifester les phénomènes de la polarisation lamellaire, et que j'ai appelées *sensibles* à cause de l'excessive mutabilité de leur teinte fleur de lin, soit en vert, soit en rouge, par l'intervention d'actions polarisantes de la dernière faiblesse. Il y reconnut ainsi l'existence, distinctement perceptible, de pareils effets, ce que j'ai vérifié par le même procédé après qu'il m'en eut averti. Mais on ne pourra savoir précisément à quoi ils sont dus que si on les observe encore quand l'échantillon sera travaillé en une plaque à faces planes. Car les seules anfractuosités de ses surfaces actuelles, et les réfractions, ainsi que les réflexions latérales, qui s'opèrent dans leurs parties prismatiques, planes ou courbes, suffisent pour impressionner fortement les lames sensibles, tant cet indice est délicat et propre à déceler les moindres traces de pareils phénomènes.

» M. Ébelmen a bien voulu préparer une assez grande quantité d'éther silicique, provenant d'un gros canon de quartz, dont j'ai fait extraire une plaque qui montre que son action rotatoire est dirigée vers la droite. Une petite portion de ce produit sera étudiée optiquement à l'état liquide, avant toute précipitation. Le reste sera versé dans deux petits vases rectangulaires, fermés par des glaces à faces parallèles, que j'ai fait confectionner pour ce but. A l'un d'eux, on fixera verticalement un prisme de verre également rectangle, pour observer les variations progressives de la réfraction, tant dans le liquide que dans le dépôt, à mesure qu'il se formera et qu'il parcourra les diverses phases de la solidification. Les résultats de ces expériences, qui vont durer plusieurs mois, seront communiqués à l'Académie quand elles seront terminées. »

ther silicique ne sortent pas du petit flacon, sans doute parce que la vapeur d'eau reste toujours en excès dans l'atmosphère qui recouvre l'éther.

La solidification a lieu bien avant la décomposition de la totalité de l'éther silicique. Le flacon qui renferme la silice exhale l'odeur alcoolique longtemps après la formation du dépôt, et pendant tout ce temps la contraction de la matière se continue et sa dureté augmente. Pendant toute cette période, il faut toucher le moins possible aux plaquettes siliceuses qui sont au fond des vases; elles sont alors extrêmement fragiles et se fendillent facilement. Il arrive même souvent qu'on ne peut pas éviter le fendillement en deux ou trois morceaux des disques siliceux qui se forment au fond des flacons à expériences.

J'ai suivi, du reste, toutes les phases de l'expérience avec la balance. Une quantité d'éther silicique pesant 4gr,935 et contenue dans un petit flacon, ayant été exposée à l'air humide, voici l'indication des pertes de poids qu'elle a éprouvées :

	Poids initial.	Perte par jour.	
	gr	gr	
Le 18 juin...	4,935	0,077	
Le 20 juin...	4,780		
Le 23 juin...	4,170	0,203	
Le 25 juin...	3,770	0,200	la mat. est beaucoup moins liquide.
Le 27 juin...	3,380	0,195	la matière est solide et transparente.
Le 29 juin. .	3,100	0,140	légère dépression dans la masse.
Le 4 juill...	2,520	0,116	
Le 6 juill...	2,360	0,080	le disque s'est fendu en 3 morceaux.
Le 8 juill...	2,270	0,045	
Le 10 juill...	2,170	0,050	
Le 14 juill...	2,100	0,017	
Le 20 juill...	2,005	0,008	
Le 31 juill...	2,002	0,003	
Le 15 août..	1,995	0,001	
Le 20 août..	1,990	0,001	

A cette époque, le flacon donne encore une odeur alcoolique, et le mouvement moléculaire n'est pas terminé. La silice obtenue est loin d'avoir atteint son maximum de dureté et la cohésion qu'elle aura plus tard.

La substance diaphane, obtenue comme je viens de l'indiquer, paraît être un hydrate qui contient deux fois plus d'oxygène dans la silice que dans l'eau, et qui correspondrait par conséquent au bisilicate éthylique. J'y ai trouvé :

		Moyenne.
Eau.....	21,8	19,8
Silice.....	78,2	40,6

$2(SiO), HO.$

L'hydrate silicique ne se forme qu'après la transformation du protosilicate en bisilicate, et sa composition est analogue à celle de ce dernier.

Par la calcination, la matière se fendille et perd toute sa cohésion en se changeant en silice anhydre; laissée en digestion dans de l'acide sulfurique concentré, elle perd également son eau et sa transparence : elle se dissout lentement dans les alcalis.

Je continue mes recherches sur cette substance; je vais étudier de plus près toutes les circonstances de sa production. La forte contraction qu'elle éprouve depuis le moment de la solidification jusqu'à ce qu'elle ait atteint son état d'équilibre, contraction qui va, dans le cas de l'éther silicique amylique, jusqu'aux $\frac{9}{10}$ du volume primitif, est un phénomène moléculaire d'un grand intérêt. J'ai l'espoir d'arriver à obtenir l'hydrate silicique en masses diaphanes assez volumineuses pour qu'on puisse étudier facilement et, peut-être, utiliser ses propriétés optiques.

Les propriétés physiques de l'hydrate silicique, sa composition chimique, le rapprochent de la variété de quartz connue sous le nom de *quartz résinite*. Les *hyalites* qui appartiennent à cette variété sont transparentes, n'ont pas

une grande cohésion et ne possèdent, comme l'hydrate silicique, ni double réfraction, ni pouvoir rotatoire.

De légers changements dans la nature du liquide éthéré amènent des modifications remarquables dans les propriétés physiques de l'hydrate silicique. Un petit flacon contenant de l'éther silicique avait été bouché par mégarde avec un bouchon de liége qui avait servi à un flacon de créosote; en soumettant le liquide à l'action de l'air humide, il s'est solidifié; mais la silice, au lieu d'être diaphane comme à l'ordinaire, avait l'aspect corné et la translucidité de la calcédoine. Des traces de créosote absorbées par l'éther ont suffi pour modifier à ce point les propriétés physiques de l'hydrate obtenu.

Hydrophane.

En exposant à l'air humide le produit encore fortement acide qu'on obtient à la distillation entre 100 et 160 degrés dans la préparation du silicate éthylique, on a une masse siliceuse, transparente d'abord et d'une teinte jaune, qui finit par devenir tout à fait opaque après quelques mois d'exposition à l'air, en exhalant, pendant tout ce temps, l'odeur de l'acide chlorhydrique. Cette substance est une véritable *hydrophane*. Elle happe fortement à la langue. Mise dans l'eau, elle devient presque instantanément diaphane, pour redevenir opaque par son exposition à l'air.

Il suffit que l'éther silicique retienne un peu de chlorure de silicium pour que la silice qu'il fournit perde sa transparence par une longue exposition à l'air; dans ce cas, le produit est hydrophane. Quand l'éther est très-peu acide, la silice n'est pas complétement opaque; elle a la demi-transparence et même la couleur rougeâtre par transmission de certaines opales. L'eau lui rend aussi sa transparence.

On peut, du reste, obtenir de la silice agrégée sans passer par l'éther silicique; il suffit de verser du chlorure de silicium dans de l'alcool en excès, et de laisser le liquide à l'air

humide : il se solidifie en une masse transparente qui exhale pendant plusieurs mois une odeur fortement acide. Le produit finit par devenir opalin, mais il reprend sa transparence dans l'eau.

En introduisant, soit dans l'éther silicique, soit dans la dissolution alcoolique du chlorure de silicium, des matières colorantes solubles dans l'alcool, on obtient de la silice colorée de teintes très-variées et souvent très-belles. Une dissolution alcoolique de chlorure de cuivre donne à la silice une belle teinte d'un vert émeraude, sans lui faire perdre sa transparence. Le chlorure de cobalt donne une teinte rose ; le chlorure d'or, une belle couleur d'un jaune topaze. On colore également la silice avec des extraits alcooliques de matières colorantes végétales. J'ai obtenu de belles teintes d'un rouge grenat avec la solution de campêche. Je continue ces expériences (1).

On me permettra de présenter, en terminant ce Mémoire, quelques considérations générales sur les résultats auxquels je suis parvenu.

Une première conséquence qu'il est permis d'en tirer, c'est la confirmation de l'important résultat déduit par M. Berzelius, de ses beaux travaux sur la constitution des silicates naturels, savoir, le caractère acide de la silice. Les éthers siliciques sont entièrement comparables, par leurs propriétés, aux éthers qu'on a pu former jusqu'à présent, soit avec les acides organiques, soit avec les acides minéraux. Leur existence est, je crois, la preuve la moins contestable qu'on puisse apporter à l'appui du rôle acide de la silice dans ses combinaisons.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 527. Après avoir présenté la Note de M. Ébelmen, M. Arago a rendu compte des expériences qu'il fit jadis avec des hydrophanes taillées sous forme prismatique et imbibées de différents liquides. Faute d'échantillons convenables, ce travail avait été interrompu. Grâce à M. Ébelmen, on pourra aujourd'hui le reprendre et le compléter.

L'existence de divers éthers siliciques offrant tous les mêmes caractères de neutralité est un fait unique, jusqu'à présent, dans l'histoire des éthers composés. On ne connaît pas encore de véritables éthers composés à divers degrés de saturation, et il n'est pas même nécessaire de rappeler que les acides viniques n'ont aucune analogie avec les composés dont je me suis occupé dans ce travail. Il sera bien intéressant de rechercher si la silice se trouve au même état moléculaire dans les trois silicates éthyliques, ou si ces variations dans la capacité de saturation n'auraient pas quelque analogie avec celles que présente l'acide phosphorique dans ses combinaisons avec les bases fixes. Je suis porté à admettre cette dernière opinion, et à penser que ces diverses capacités de saturation de l'acide silicique correspondent aux modifications qu'on a constatées depuis longtemps dans ses propriétés chimiques. La silice, soluble dans l'acide chlorhydrique quand elle est à l'état gélatineux, devient insoluble dans cet acide par la dessiccation, et la silice gélatineuse, desséchée et calcinée, qui est insoluble dans les acides, se dissout encore très-facilement dans les alcalis et les carbonates alcalins, tandis que le quartz ne se dissout ni dans les acides ni dans les alcalis liquides. Voilà trois états bien distincts de l'acide silicique, et il est à remarquer que ces différences d'action des réactifs ne tiennent pas à la cohésion des parties; car la silice qui provient de la combustion de l'éther silicique, et qui est en poudre tout à fait impalpable, est aussi insoluble dans les alcalis que le quartz.

Au reste, il n'est pas extraordinaire de voir la silice se combiner en plusieurs proportions différentes avec le même éther, quand on examine la composition si variée des silicates naturels; les éthers siliciques ont une composition analogue à celle de deux des minéraux les plus répandus, le péridot et le pyroxène.

J'ai adopté, pour représenter la silice, la formule

$$Si\,O,$$

qui est celle qu'un illustre chimiste, M. Dumas, avait proposée, d'après la densité de vapeur du chlorure de silicium. Cette formule permet de représenter simplement la composition des éthers siliciques, et je crois qu'elle mérite la préférence sur la formule

$$Si\,O^3$$

qui a été assez généralement adoptée, d'après l'autorité de M. Berzelius. Pour établir cet équivalent de la silice, l'illustre chimiste suédois s'est surtout appuyé sur la composition du feldspath orthose, qu'il a représentée par la notation

$$\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}^3$$

et sur l'analogie qu'il a trouvée entre cette formule et celle des aluns; mais il faut remarquer que l'orthose et l'alun n'ont pas la même forme, et que l'acide sulfurique et la silice s'éloignent l'un de l'autre par tout l'ensemble de leurs propriétés, par la nature et la forme de leurs combinaisons. Le rapprochement présenté par M. Berzelius ne me paraît pas suffisant pour qu'on puisse admettre définitivement $Si\,O^3$ pour l'équivalent de la silice. La formule

$$Si\,O^2$$

a été admise par quelques minéralogistes allemands, notamment par M. Gmelin, qui a calculé, d'après elle, la composition des silicates naturels. Tout récemment, M. Cahours a également proposé cette formule pour la silice, en s'appuyant principalement sur ce que, dans ce cas, les équivalents du chlorure de silicium et du protosilicate éthylique représenteraient chacun deux volumes, ce qui ren-

trerait dans les règles ordinaires. Avec cette notation, les formules des éthers siliciques seraient également très-simples : l'acide silicique aurait la même composition que les acides titanique et stannique; mais il faut remarquer que ces deux derniers, isomorphes entre eux, ont une forme incompatible avec celle du quartz, et que, du reste, il n'y a pas d'analogie bien positive entre eux et l'acide silicique. L'existence des acides stannique et titanique, dont la formule est clairement établie, me paraît plutôt une objection qu'un appui à l'opinion que je viens de rapporter.

La formule que j'ai admise pour la silice peut aussi bien, et peut-être mieux qu'aucune autre, servir à représenter la composition des combinaisons naturelles ou artificielles du silicium. On en jugera par le tableau suivant, où j'ai indiqué les formules des composés du silicium les plus importants et les plus répandus, en les rapportant successivement aux formules

$$SiO, \quad SiO^2, \quad SiO^4.$$

En écrivant les formules des silicates à plusieurs bases, je me suis contenté de placer, les uns à côté des autres, l'acide et les bases, sans chercher à faire la répartition de la silice entre les diverses bases. Il est possible que ces minéraux, si variés, aient une constitution analogue à celle des sels doubles; mais dans l'état actuel de la science, nous n'avons aucun moyen d'établir, avec quelque probabilité, les formules des silicates simples qui entrent dans la combinaison, et il me semble qu'il vaut beaucoup mieux s'abstenir, dans ce cas, de donner une formule définitive. Je ne crois pas que, dans tous les silicates complexes, on ait jamais pu isoler de la combinaison un des silicates simples, sans que l'autre se soit décomposé en même temps.

	FORMULES EN ADMETTANT POUR LA SILICE		
	SiO.	SiO^2.	SiO^3.
Chlorure de silicium	$SiCl$ = 1 vol.	$SiCl^2$ = 2 vol.	$SiCl^3$ = 3 vol.
Fluorure de silicium	$SiFl$.	$SiFl^2$.	$SiFl^3$.
Acide hydrofluosilicique	$FlH + 2SiFl$.	$FlH + SiFl^2$.	$3FlH + 2SiFl^3$.
Fluorure double de silicium et de potassium	$FlK + 2SiFl$.	$FlK + SiFl^2$.	$3FlK + 2SiFl^3$.
Hydrate silicique	$(SiO)^2 HO$.	$SiO^2 HO$.	$(SiO^3)^2 3HO$.
Péridot	$SiO(MgO, FeO)$.	$SiO^2(MgO, FeO)^2$.	$(SiO^3)(MgO, FeO)^6$.
Talc	$(SiO)^2 MgO$ (Marignac).	$SiO^2 MgO$.	$(SiO^3)^2(MgO)^3$.
Pyroxène	$(SiO)^2(MgO, CaO, FeO)$.	$SiO^2(MgO, CaO, FeO)$.	$(SiO^3)^2(MgO, CaO, FeO)^3$.
Manganèse silicaté	$(SiO)^2 MnO$.	$SiO^2 MnO$.	$(SiO^3)^2 3MnO$.
Zinc silicaté	$(SiO)ZnO$.	$SiO^2 2ZnO$.	$(SiO^3) 3ZnO$.
Dioptase	$(SiO)^2 CuO, 3HO$.	$SiO^2 CuO 3HO$.	$(SiO^3)^2 3CaO 9HO$.
Kaolin	$(SiO)^3 Al^2O^3$.	$(SiO^2)^3(Al^2O^3)^2$.	$(SiO^3)(Al^2O^3)^6$.
Protosilicate éthylique	$(SiO)C^4H^5O$ = 1 vol.	$(SiO^2)^3(C^4H^5O)^2$ = 2 vol.	$(SiO^3)(C^4H^5O)^3$ = 3 vol.
Bisilicate éthylique	$(SiO)^2C^4H^5O$.	$(SiO^2)^2 C^4H^5O$.	$(SiO^3)^2(C^4H^5O)^3$.
Quadrisilicate	$(SiO)^4 C^4H^5O$.	$(SiO^2)^4 C^4H^5O$.	$(SiO^3)^4(C^4H^5O)^3$.
Orthose	$(SiO)^{12}Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^6 Al^2O^3KO$.	$(SiO^3)^4 Al^2O^3KO$.
Labrador	$(SiO)^6 Al^2O^3(CaO, NaO)$.	$(SiO^2)^3 Al^2O^3(CaO, NaO)$.	$(SiO^3)^2 Al^2O^3(CaO, NaO)$.
Oligoclase	$(SiO)^9 Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^9(Al^2O^3)^2(KO)^2$.	$(SiO^3)^3 Al^2O^3KO$.
Ryacolithe	$(SiO)^6 Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^3 Al^2O^3KO$.	$(SiO^3)^2 Al^2O^3KO$.
Amphigène	$(SiO)^5 Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^4 Al^2O^3KO$.	$(SiO^3)^3(Al^2O^3)^2(KO)^2$.
Grenat	$(SiO)^6 Al^2O^3(CaO)^3$.	$(SiO^2)^3 Al^2O^3(CaO)^3$.	$(SiO^3)^2 Al^2O^3(CaO)^3$.
Stilbite	$(SiO)^{12}Al^2O^3 CaO, 6HO$.	$(SiO^2)^6 Al^2O^3CaO 6HO$.	$(SiO^3)^4 Al^2O^3CaO, 6HO$.
Chabasie	$(SiO)^8 Al^2O^3 CaO, 5HO$.	$(SiO^2)^4 Al^2O^3CaO 5HO$.	$(SiO^3)^3(Al^2O^3)^2(CaO)^3, 15HO$.
Herschelite	$(SiO)^8 Al^2O^3NaO, 5HO$ (Damour).	$(SiO^2)^4 Al^2O^3NaO 5HO$.	$(SiO^3)^3(Al^2O^3)^2(NaO)^3, 15HO$.
Analcime	$(SiO)^8 Al^2O^3NaO 2HO$.	$(SiO^2)^4 Al^2O^3NaO 2HO$.	$(SiO^3)^3(Al^2O^3)^2(NaO)^3, 6HO$.
Prehnite	$(SiO)^6 Al^2O^3(CaO)^2HO$.	$(SiO^2)^3 Al^2O^3(CaO)^2HO$.	$(SiO^3)^2 Al^2O^3(CaO)^2HO$.
Amphibole	$(SiO)^2(MgO)^2 CaO$.	$(SiO^2)^3(MgO)^6(CaO)^2$.	$(SiO^3)^3(MgO)^4 CaO$.
Sphène	$(SiO)^2 TiO^2 CaO$.	$(SiO^2) TiO^2 CaO$.	$(SiO^3)^2(TiO^2)^3(CaO)^2$.

Je borne là les indications de formules. On pourra remarquer que, dans un grand nombre de cas, l'adoption de la formule

$$Si\,O^3$$

pour la silice conduit à des formules plus compliquées et à des équivalents trois fois plus lourds que quand on prend Si O pour représenter la silice. Je citerai, entre autres, l'acide hydrofluosilicique, l'hydrate silicique, tous les éthers siliciques, le pyroxène, le péridot, le sphène, et, parmi les silicates alumineux, l'amphigène, l'analcime, la chabasie; l'équivalent de tous ces composés devient trois fois plus léger quand on admet Si O pour représenter la silice. Il est vrai que, pour toutes les espèces de la famille des feldspaths, la formule

$$Si\,O^3$$

permet d'introduire un moindre nombre d'équivalents de silice dans la combinaison, sans diminuer cependant l'équivalent du minéral. Quant à la formule

$$Si\,O^2,$$

elle s'applique bien au plus grand nombre des cas; elle force de doubler l'équivalent du composé dans un certain nombre d'autres.

En terminant ce travail, je ferai remarquer que la composition des éthers siliciques n'offre aucune ressemblance avec celle des éthers boriques examinés dans la première partie de ce Mémoire, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre des analogies qui existent entre le bore et le silicium. J'étudie en ce moment, de concert avec M. Bouquet, la réaction du chlorure de bore sur les divers alcools; elle est tout à fait comparable à celle du chlorure de silicium. Les résultats de ces recherches seront bientôt publiés et montreront que l'acide borique peut, comme la silice, former des éthers composés à divers degrés de saturation.

V.

Appendice au Mémoire précédent. Sur l'hyalite artificielle et l'hydrophane (1).

L'Académie a bien voulu accueillir avec intérêt, il y a deux ans environ, divers produits obtenus en exposant à l'air humide l'éther silicique, les uns incolores et diaphanes comme le cristal le plus pur, les autres ayant une teinte opaline, mais devenant transparents dans l'eau, comme l'hydrophane naturelle.

Les échantillons que je mets aujourd'hui sous les yeux de l'Académie ont des dimensions plus considérables que les précédents. Des lentilles hémisphériques, obtenues dans des ballons en verre, sont restées entières, malgré la forte contraction qu'elles ont éprouvée; mais il est nécessaire d'apporter une très-grande lenteur dans la réaction,

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXV, page 854.

M. Arago a mis sous les yeux de l'Académie, de la part de M. Ébelmen, les produits que l'éther silicique, pur ou mélangé, a laissé se précipiter en s'évaporant. Ces admirables produits se composaient de lentilles d'*hyalite* de grandes dimensions, d'une pureté et d'une diaphanéité parfaites; d'*aventurines* renfermant çà et là des paillettes d'or, d'hydrophanes, etc. Nous n'indiquerons, pour le moment, qu'une des applications qu'on pourra faire de ces produits artificiels.

M. Arago imagina, jadis, qu'il serait intéressant d'examiner comment les propriétés réfringentes des hydrophanes sont modifiées par les substances qu'elles absorbent. Les résultats que fournirent l'eau et l'alcool furent aussi tranchés qu'inattendus; mais lorsqu'on passa à l'huile de sassafras, ce liquide adhéra si fortement aux molécules siliceuses d'un des deux échantillons que M. Arago avait pu se procurer, qu'il ne fut plus possible de l'expulser. Réduit à un seul prisme très-petit, M. Arago fut obligé d'interrompre ses expériences. Grâce aux belles découvertes de M. Ébelmen, elles pourront maintenant être continuées. Il sera intéressant, par exemple, d'examiner comment la dissémination, pour ainsi dire moléculaire, de certains liquides dans les alvéoles à parois siliceuses, modifiera le pouvoir rotatoire dont ces liquides jouissent par rapport aux rayons polarisés.

si l'on veut éviter les ruptures. Une des lentilles présentées, dont le diamètre est de 5 à 6 centimètres, est solidifiée depuis quinze mois, et son mouvement moléculaire n'est pas terminé.

En mêlant à l'éther silicique des dissolutions alcooliques de matières colorées, on obtient des teintes variées. Un des plus remarquables effets est dû à l'emploi du chlorure d'or : la silice se colore en beau jaune de topaze; au bout d'un certain temps; et sous l'influence de la lumière diffuse, des lamelles d'or, ayant l'éclat métallique, se développent au milieu de la masse solidifiée, et lui donnent l'aspect de l'aventurine. Ce développement de lamelles cristallines au milieu d'une masse solide est un phénomène moléculaire remarquable, dont l'étude ne sera peut-être pas sans utilité pour expliquer la formation des aventurines naturelles.

Exposée à la lumière directe du soleil, l'aventurine au chlorure d'or se colore en bleu, en violet, en rose, tout en restant transparente. On peut reproduire ainsi par la voie humide la coloration rose que l'on obtient par voie sèche avec l'or dans la fabrication du cristal.

Quand les cristaux d'or métallique développés au milieu de la masse siliceuse sont très-nombreux, on peut observer par transmission une coloration verte.

La plupart de ces produits, quand ils ont un certain volume, exigent beaucoup de temps avant de pouvoir être maniés. La chaleur de la main suffit pour provoquer des fissures; mais j'ai observé plusieurs fois que ces fissures disparaissaient en abandonnant la matière à elle-même. L'échantillon d'aventurine au chlorure d'or, mis sous les yeux de l'Académie, et qui se présente comme une masse homogène, a été ainsi fissuré à plusieurs reprises sur toute sa largeur, et les fissures ont complétement disparu. Cette circonstance distingue nettement l'état moléculaire de ces matières de celui du verre trempé.

Les nouveaux échantillons d'hydrophane artificielle ont

été obtenus, soit par l'éther silicique encore acide, soit par l'alcool mêlé de chlorure de silicium. Pour quelques-uns des produits obtenus, la contraction a été des 96 pour 100 du volume primitif; en sorte que l'hydrophane s'est réduite à $\frac{1}{25}$ du volume qu'elle occupait au moment de la solidification.

Plusieurs des hydrophanes préparées deviennent tout à fait transparentes à l'air humide. Chauffées à 30 ou 40 degrés, elles commencent par devenir opaques en perdant une certaine quantité d'eau. Elles redeviennent presque transparentes, en conservant seulement une légère teinte opaline, quand on continue à les dessécher à la même température. La quantité d'eau qu'elles perdent par exposition à l'air à cette température s'élève à 45 pour 100 du poids de l'hydrophane sèche. Exposées de nouveau à l'air, à la température ordinaire, elles reprennent leur transparence et leur poids initial.

Le gaz chlorhydrique, le gaz ammoniac, l'hydrogène sulfuré, sont absorbés en grande quantité par l'hydrophane desséchée. Il sera intéressant d'examiner les propriétés optiques de cette matière, avant et après la condensation des gaz, et de comparer les résultats de ces expériences à ceux que M. Arago a obtenus avec l'hydrophane naturelle, et qu'il n'a point encore publiés. On voit que l'hydrophane possède des propriétés absorbantes comparables à celles qu'on a reconnues dans le charbon de bois et dans beaucoup d'autres corps poreux, mais jamais dans aucun corps diaphane.

La silice diaphane obtenue par l'éther silicique peut être comparée à l'hyalite des minéralogistes, qui ne possède ni double réfraction, ni pouvoir rotatoire. L'hyalite est notablement plus dure; la quantité d'eau qu'elle renferme ne dépasse pas 10 pour 100, tandis que le produit que j'ai obtenu en contient près de 22 pour 100. Je dois ajouter, toutefois, que celui-ci paraît pouvoir perdre encore de l'eau au bout d'un temps très-long et sous l'influence d'un mou-

vement moléculaire d'une grande lenteur. Je n'ai plus trouvé que 19 pour 100 d'eau dans un produit conservé depuis plus de deux ans au contact de l'air.

Desséchée à 115 degrés, la silice diaphane perd son eau et devient légèrement opaline. Elle reprend cette eau, à quelques centièmes près, par l'exposition à l'air, mais sans recouvrer sa transparence.

L'étude de ces produits artificiels exige un long intervalle de temps, par suite de la lenteur extrême avec laquelle leurs molécules arrivent à l'état d'équilibre. Les résultats obtenus donnent lieu de penser qu'on parviendra à préparer ces produits en masses volumineuses, mais il ne m'appartient pas de décider s'il sera possible un jour d'en tirer parti.

VI.

Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux.

(En commun avec M. Bouquet.)

L'un de nous a fait connaître, il y a peu de temps, l'existence de combinaisons de l'acide borique avec divers corps de la classe des éthers. Ces combinaisons, obtenues par l'action directe de l'acide borique anhydre sur les alcools, renferment six fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base, et correspondent, par leur composition, au borax privé de toute son eau par la fusion. Dans les éthers siliciques, les rapports entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base sont représentés par les nombres 1, 2, 4, et aucune de ces combinaisons ne se rapprochait des éthers boriques, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre des

analogies si marquées qui existent entre le bore et le silicium. Le travail que nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie a eu pour but de rechercher si des réactions analogues à celles qui avaient fourni les éthers siliciques ne donneraient pas lieu à des combinaisons boriques correspondantes. Les résultats que nous avons obtenus, en faisant agir le chlorure de bore sur l'alcool, l'esprit-de-bois, l'huile de pomme de terre, sont tous d'une grande netteté.

Nous avons obtenu le chlorure de bore en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. On obtient ainsi, comme M. Dumas l'a montré, du chlorure de bore et de l'oxyde de carbone qui se dégagent simultanément. De nombreuses expériences nous ont montré que ces gaz ne renfermaient du chlore libre qu'après plusieurs heures de marche de l'appareil. Une allonge recourbée amenait directement le mélange gazeux dans un flacon aux deux tiers rempli de la liqueur alcoolique soumise à l'expérience. Nous allons indiquer séparément ce qui se passe pour chacun des trois alcools sur lesquels nous avons opéré.

Protoborate éthylique.

L'alcool absolu absorbe une grande quantité de chlorure de bore. La liqueur s'échauffe, et le flacon qui la contient doit être plongé dans l'eau froide. Au bout d'un certain temps, qui dépend du volume de l'alcool, et de la rapidité du courant de gaz, la liqueur se sépare en deux couches. La couche supérieure, qui renferme seule le nouveau produit, est limpide et incolore. La couche inférieure est colorée en jaune, c'est de l'alcool fortement chargé d'acide chlorhydrique. A partir du moment où la séparation du liquide en deux couches s'est effectuée, les gaz que l'on continue à y faire passer entraînent une grande quantité d'acide chlor-

hydrique. On interrompt l'opération quand on soupçonne la présence du chlore dans les produits gazeux.

En décantant la couche supérieure, et la soumettant à la distillation, après y avoir ajouté quelques gouttes d'alcool absolu, on voit d'abord passer un peu d'alcool très-acide, puis la température d'ébullition s'élève rapidement. A 115 degrés on change de récipient, et l'on recueille à part, entre 115 et 125 degrés, un produit très-abondant qui représente la presque totalité du liquide employé. Il reste dans la cornue un produit d'apparence vitreuse, sur lequel nous dirons quelques mots tout à l'heure. Une rectification du liquide distillé entre 115 et 125 degrés fournit un produit neutre dont le point d'ébullition reste fixe à 119 degrés.

Ce nouveau composé est un liquide très-mobile, tout à fait incolore, ayant une odeur particulière assez agréable, une saveur chaude et amère. Sa densité, prise à 0 degré, avec l'appareil de M. Regnault, a été trouvée de 0,8849. Il se dissout immédiatement dans l'eau; mais au bout de quelques instants, la liqueur dépose de l'acide borique. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool. L'air humide le change en acide borique hydraté. Il brûle au contact d'un corps en combustion, avec une belle flamme verte accompagnée de fumées épaisses d'acide borique, mais sans laisser de résidu solide.

Analyse. — L'acide borique a été déterminé en traitant l'éther par l'ammoniaque, évaporant à sec, et calcinant le borate d'ammoniaque :

I. 0gr,925 d'éther borique ont laissé 0,207 d'acide borique fondu.

II. 1gr,427 d'éther borique ont laissé 0,320 d'acide borique fondu.

III. 0gr,662 d'éther borique ont donné 0,626 d'eau et 1,195 d'acide carbonique.

IV. 0gr,607 d'éther borique ont donné 0,566 d'eau et 1,090 d'acide carbonique.

On tire de là :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Acide borique...	22,38	22,42	»	»	22,40
Carbone.....	»	»	49,23	49,00	49,12
Hydrogène....	»	»	10,50	10,36	10,43

On voit immédiatement que, dans cette combinaison, l'acide borique et l'éther renferment la même quantité d'oxygène; nous la considérerons comme un éther tribasique ayant pour formule

$$BoO^3, 3(C^4 H^5 O),$$

dont la composition serait :

Acide borique.....	436,2	23,91
Carbone.....	900,0	49,35
Hydrogène.....	187,5	10,28
Oxygène.....	300,0	16,46
	1823,7	100,00

Les résultats du calcul s'accordent bien avec ceux de l'expérience, à l'exception du dosage de l'acide borique qui se trouve en défaut de 1 $\frac{1}{2}$ pour 100. Mais on sait que les procédés actuels du dosage de l'acide borique donnent toujours lieu à une perte.

Les résultats de l'analyse ont été contrôlés par la densité de la vapeur de l'éther. Voici les données de l'expérience :

Excès du poids du ballon ferme.....	0^{gr},797
Baromètre.....	0^{m},738
Température de l'air extérieur.....	18°,00
Température du bain d'huile.....	170°,00
Capacité du ballon.....	281^{cc},00
Air restant.....	0
Poids du litre de vapeur.....	6^{gr},69
Densite de la vapeur	5,14

La densité, calculée d'après la formule que nous avons ad-

mise, résulte des nombres suivants :

1 volume de vapeur de bore	1,506	
12 volumes de carbone.....	10,054	
30 volumes d'hydrogène.....	2,076	
6 volumes d'oxygène.....	6,636	
	20,272	
	$\frac{20,272}{4}$	$= 5,068$

La réaction qui donne naissance au protoborate éthylique est la même que celle d'où dérive le protosilicate éthylique. On a, en effet :

$$Bo\,Cl^3 + 3(C^4 H^6 O^2) = Bo\,O^3, 3(C^4 H^5 O) + 3(H\,Cl),$$
$$Si\,Cl + C^4 H^6 O^2 = Si\,O, C^4 H^5 O + H\,Cl.$$

Si l'on admettait $Si\,O^3$ pour représenter la formule de la silice, les deux formules auraient été tout à fait semblables. Mais il faut remarquer que, dans cette notation, $Si\,Cl^3$ représenterait 3 volumes de chlorure de silicium, tandis que la formule $Bo\,Cl^3$ correspond à 4 volumes de chlorure de bore. Cette différence, constatée par M. Dumas, dans le mode de condensation des éléments, se retrouve aussi dans les densités des fluorures de bore et de silicium. Elle se représente également, comme on vient de le voir, avec les éthers borique et silicique, puisque $Si\,O, C^4 H^5 O$ correspond à 1 volume de vapeur seulement. On voit que dans l'un et dans l'autre cas, 1 volume de vapeur de chlorure a produit 1 volume de vapeur d'éther.

Autres composés d'acide borique et d'éther.

En décrivant tout à l'heure la préparation du protoborate éthylique, nous avons annoncé qu'il restait dans la cornue, où l'on distille pour la première fois le produit de la réaction du chlorure de bore sur l'alcool, une matière d'aspect vitreux qui devenait solide par refroidissement. Cette substance est transparente; elle possède la même odeur que le

protoborate, et une saveur très-amère, ce qui la distingue très-nettement de l'éther borique 2 (Bo O^3), $C^4 H^5 O$ dont la saveur était brûlante. L'eau décompose ce dernier beaucoup plus facilement que le produit vitreux dont nous nous occupons :

$0^{gr},585$ de ce produit ont donné 0,318 d'eau et 0,572 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

Carbone.....	26,7
Hydrogène...	6,0

Le carbone et l'hydrogène se trouvent encore ici sensiblement dans les mêmes proportions que dans l'éther $C^4 H^5 O$. Du reste, cette substance réclame un nouvel examen.

Nous avions pensé qu'en distillant le protoborate éthylique avec de l'alcool un peu aqueux, nous arriverions à produire des composés analogues à ceux qu'on obtient par le même moyen avec le protosilicate éthylique, c'est-à-dire des éthers contenant des quantités croissantes d'acide. Nous n'avons pas réussi à les préparer. Le borate éthylique, chauffé avec de l'alcool à 36 degrés, distille tout entier au-dessous de 120 degrés, en laissant dans la cornue un faible résidu d'acide borique.

Protoborate méthylique.

La réaction du chlorure de bore sur l'esprit-de-bois est entièrement comparable à celle qu'il exerce sur l'alcool. Le gaz est absorbé avec production de chaleur, et il faut refroidir avec soin le flacon qui renferme l'esprit-de-bois. Quand les gaz qui se dégagent, après avoir traversé la liqueur, sont très-acides, le liquide se sépare en deux couches : la couche inférieure est brune et très-acide; la couche supérieure est limpide et incolore, et c'est elle qui contient seule le nouveau produit. On la décante et on distille avec un thermomètre placé dans la cornue. On change de récipient quand

la température de la distillation devient constante. Les premiers produits contiennent du gaz acide chlorhydrique. Deux rectifications suffisent pour obtenir un produit neutre dont le point d'ébullition reste fixe à 72 degrés.

Si l'on a employé, au lieu d'esprit-de-bois purifié par sa combinaison avec le chlorure de calcium, de l'esprit-de-bois du commerce simplement rectifié sur de la chaux vive, le liquide traversé par le courant de chlorure de bore se trouve, au bout d'un certain temps, coloré en brun, mais sans se séparer en deux couches vers la fin de l'opération. En distillant avec précaution ce produit fortement chargé de chlorure de bore, et recueillant le liquide qui passe dans un récipient entouré de glace, on voit la séparation en deux couches s'effectuer dans le récipient. On ne doit recueillir que la partie du liquide qui distille au-dessous de 80 degrés. Ce qui reste dans la cornue à cette température est un liquide noir et visqueux qui représente plus de la moitié du produit soumis à la distillation. Quant au liquide recueilli dans le récipient entouré de glace, il se sépare en deux couches. La couche supérieure est limpide et incolore; on la décante et, par des rectifications, on arrive également à obtenir un produit pur.

Le borate méthylique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur pénétrante, qui rappelle un peu celle de l'esprit-de-bois. Il se mêle à l'eau, et la liqueur laisse déposer bientôt de l'acide borique. Sa densité, à 0 degré, a été trouvée de 0,9551. Son point d'ébullition est à 72 degrés; il brûle sans résidu avec une flamme verte.

Voici les données de l'analyse :

I. $0^{gr},633$ de matière ont donné 0,506 d'eau et 0,811 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},574$ de matière ont donné 0,458 d'eau et 0,740 d'acide carbonique.

III. $1^{gr},473$ d'éther traités par l'ammoniaque ont laissé 0,461 d'acide borique fondu.

On tire de là :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide borique..	»	»	31,3	31,3
Hydrogène....	8,88	8,86	»	8,87
Carbone.....	34,94	35,15	»	35,04

La formule

$$Bo\,O^3, 3\,(C^2\,H^3\,O)$$

donnerait :

Acide borique.....	436,2	33,58
Carbone.....	450,0	34,65
Hydrogène.....	112,5	8,66
Oxygène..... ..	300,0	23,11
	1298,7	100,00

Ces résultats ont été contrôlés par la détermination de la densité de la vapeur. En voici les éléments :

Excès de poids du ballon fermé.....	0^{gr},299
Baromètre.....	0^{m},768
Température de l'air extérieur.....	11°,00
Température du bain d'huile.	130°,00
Capacité du ballon.....	150^{cc},00
Air restant.....	0
Poids du litre de vapeur.....	4^{gr},756
Densité.....	3,66

Le calcul donnerait :

1 volume de vapeur de bore...	1,506
6 volumes de carbone.....	5,027
18 volumes d'hydrogène..	1,245
6 volumes d'oxygène.....	6,636
	14,314

$$\frac{14,314}{4} = 3,603$$

Le mode de condensation des éléments est donc le même

ici que dans le cas du protoborate éthylique; 1 volume de chlorure de bore a produit 1 volume de borate méthylique.

Protoborate amylique.

Quand on fait passer du chlorure de bore à travers l'huile de pomme de terre, le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches, et, en même temps, l'acide chlorhydrique commence à se dégager. En décantant la couche supérieure, la distillant, et fractionnant les produits, on voit la presque totalité du liquide passer à la distillation entre 260 et 280 degrés. Ce produit, rectifié, a fourni un liquide dont le point d'ébullition s'est maintenu entre 270 et 275 degrés.

Le borate amylique est un liquide incolore d'apparence huileuse, dont l'odeur faible rappelle l'odeur de l'huile de pomme de terre. La densité, à 0 degré, est de 0,870. L'eau le décompose et dissout de l'acide borique; l'ammoniaque liquide le décompose également. Il brûle avec une flamme blanche dont les bords sont verts, et avec production de fumées d'acide borique.

I. 1gr,784 d'éther traités par l'ammoniaque ont laissé 0,212 d'acide borique fondu.

II. 0gr,630 de matière ont donné 1,514 d'acide carbonique et 0,697 d'eau.

On tire de là :

	I.	II.
Acide borique.....	11,9	»
Carbone.....	»	65,6
Hydrogène.....	»	12,3

Ces résultats sont suffisamment d'accord avec ceux qui correspondent à la formule

$$Bo\,O^3,\ 3(C^{10}H^{11}O),$$

qui donnerait :

Acide borique.....	426,2	12,8
Carbone.....	2250,0	66,2
Hydrogène.....	412,5	12,1
Oxygène..... ..	300,0	8,9
	3398,7	100,0

Nous avons essayé de prendre la densité de vapeur du borate amylique. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon fermé.....	$0^{gr},770$
Baromètre.....	$0^{m},755$
Température de l'air extérieur.....	$13^{o},8$
Température du bain d'huile.....	$315^{o},0$
Capacité du ballon..... ..	$149^{cc},0$
Air restant.....	0
Poids du litre de vapeur.....	$13^{gr},7$
Densité de la vapeur.....	10,55

Le calcul donnerait :

1 volume de vapeur de bore.	1,506	
30 volumes de carbone.....	25,135	
66 volumes d'hydrogène.....	4,561	
6 volumes d'oxygène.... ..	6,636	
Densité calculée.....	37,838	
	$\frac{37,838}{4}$	$= 9,45$

La matière restée dans le ballon avait sensiblement bruni, circonstance qui permet d'expliquer la différence notable qui existe entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul.

Nous n'avons pu, du reste, faute d'une quantité suffisante de matière, multiplier les analyses du borate amylique autant que nous l'aurions désiré. Mais nous pensons que les résultats qui précèdent, comparés à ceux obtenus par l'a-

nalyse des produits correspondants de l'alcool et de l'esprit-de-bois, ne laisseront aucun doute sur la véritable constitution de cet éther.

En rapprochant les résultats des expériences qui précèdent des faits déjà connus sur les combinaisons de l'acide borique avec les éthers, on en conclura que l'acide borique peut former, avec chaque éther simple, au moins deux éthers composés : l'un qui est tribasique et qui renferme autant d'oxygène dans l'acide que dans la base; l'autre qui renferme six fois plus d'acide pour la même quantité de base. Les éthers tribasiques $BoO^3, 3(C^4H^5O)$, $BoO^3, 3(C^2H^3O)$ ont une constitution comparable à celle de l'acide borique cristallisé $BoO^3, 3(HO)$. L'éther borique $2(BoO^3), C^4H^5O$ trouve son analogue dans le borax anhydre $2(BoO^3), NaO$.

En terminant cette partie de notre travail, nous rendrons compte de quelques expériences que nous avons faites sur les divers degrés d'hydratation de l'acide borique.

On trouve, dans la plupart des Traités de chimie, que l'acide borique cristallisé s'effleurit et perd la moitié de son eau à la température de 100 degrés. Nous n'avons pas vérifié ce fait, mais nous avons constaté qu'une exposition prolongée à la température de 160 degrés change l'acide borique cristallisé en un corps bien fondu, d'apparence vitreuse, parfaitement homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. C'est un hydrate $2(BoO^3), HO$ qui correspond au borax anhydre par sa composition. Quand on le chauffe à une température plus élevée, il se transforme en acide anhydre en se boursouflant beaucoup, et le dégagement de la vapeur d'eau est accompagné de fumées très-sensibles d'acide borique. Une fois que l'acide est déshydraté complétement, on peut le laisser pendant longtemps en fusion dans le creuset sans perte notable.

qui donnerait :

Acide borique.....	426,2	12,8
Carbone.....	2250,0	66,2
Hydrogène.....	412,5	12,1
Oxygène..... ..	300,0	8,9
	3398,7	100,0

Nous avons essayé de prendre la densité de vapeur du borate amylique. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon fermé.....	0^{gr},770
Baromètre.....	0^{m},755
Température de l'air extérieur.....	13°,8
Température du bain d'huile.....	315°,0
Capacité du ballon..... ..	149^{cc},0
Air restant.....	0
Poids du litre de vapeur.....	13^{gr},7
Densité de la vapeur.....	10,55

Le calcul donnerait :

1 volume de vapeur de bore.	1,506	
30 volumes de carbone.....	25,135	
66 volumes d'hydrogène.....	4,561	
6 volumes d'oxygène.... ..	6,636	
Densité calculée.....	37,838	
	$\frac{37,838}{4}$	= 9,45

La matière restée dans le ballon avait sensiblement bruni, circonstance qui permet d'expliquer la différence notable qui existe entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul.

Nous n'avons pu, du reste, faute d'une quantité suffisante de matière, multiplier les analyses du borate amylique autant que nous l'aurions désiré. Mais nous pensons que les résultats qui précèdent, comparés à ceux obtenus par l'a-

alyse des produits correspondants de l'alcool et de l'esprit-de-bois, ne laisseront aucun doute sur la véritable constitution de cet éther.

En rapprochant les résultats des expériences qui précèdent des faits déjà connus sur les combinaisons de l'acide borique avec les éthers, on en conclura que l'acide borique peut former, avec chaque éther simple, au moins deux éthers composés : l'un qui est tribasique et qui renferme autant d'oxygène dans l'acide que dans la base; l'autre qui renferme six fois plus d'acide pour la même quantité de base. Les éthers tribasiques $BoO^3, 3(C^4H^5O)$, $BoO^3, 3(C^2H^3O)$ ont une constitution comparable à celle de l'acide borique cristallisé $BoO^3, 3(HO)$. L'éther borique $2(BoO^3), C^4H^5O$ trouve son analogue dans le borax anhydre $2(BoO^3), NaO$.

En terminant cette partie de notre travail, nous rendrons compte de quelques expériences que nous avons faites sur les divers degrés d'hydratation de l'acide borique.

On trouve, dans la plupart des Traités de chimie, que l'acide borique cristallisé s'effleurit et perd la moitié de son eau à la température de 100 degrés. Nous n'avons pas vérifié ce fait, mais nous avons constaté qu'une exposition prolongée à la température de 160 degrés change l'acide borique cristallisé en un corps bien fondu, d'apparence vitreuse, parfaitement homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. C'est un hydrate $2(BoO^3), HO$ qui correspond au borax anhydre par sa composition. Quand on le chauffe à une température plus élevée, il se transforme en acide anhydre en se boursouflant beaucoup, et le dégagement de la vapeur d'eau est accompagné de fumées très-sensibles d'acide borique. Une fois que l'acide est déshydraté complétement, on peut le laisser pendant longtemps en fusion dans le creuset sans perte notable.

2gr,738 d'acide borique cristallisé ont été chauffés au bain d'huile dans un courant d'air sec, à une température qui a été maintenue pendant neuf heures entre 150 et 160 degrés. On a considéré l'opération comme terminée quand deux pesées consécutives de l'appareil de dessiccation, faites à deux heures d'intervalle, ont donné des résultats qui ne différaient plus sensiblement. La perte en eau a été de 0gr,979 ou 35,7 pour 100. La matière était fondue, transparente et à cassure vitreuse. L'acide borique cristallisé contenant 43,6 pour 100 d'eau, on voit que la perte, à 150 degrés, a été très-exactement les cinq sixièmes de cette quantité d'eau totale.

Au commencement de la dessiccation, la vapeur d'eau a entraîné une quantité notable d'acide borique qui est venue cristalliser dans la partie de l'appareil qui se trouvait hors du bain d'huile. Cette petite quantité de matière a été détachée et réunie au reste du produit. La volatilisation de l'acide borique a été nulle pendant tout le reste de la dessiccation.

1gr,369 du produit fondu à 160 degrés, ayant été rougis dans un creuset de platine, ont laissé de l'acide borique anhydre qui pesait 1gr,193. Il y a eu boursouflement et production de fumées d'acide borique. D'après cette expérience, la substance analysée contient :

Acide borique.....	87,4
Eau.	12,6
	100,0

La formule

$$2(BoO^3), HO$$

exige :

Acide borique.....	88,6
Eau.....	11,4
	100,0

Plusieurs calcinations, faites sur des produits desséchés à

l'étuve entre 160 et 180 degrés, ont constamment donné de 13 à 14 pour 100 d'eau. La différence entre ces résultats et ceux du calcul est bien probablement due à l'entraînement de l'acide borique par la vapeur d'eau. Il est remarquable de voir cet hydrate affecter l'état vitreux, comme le borax fondu, comme les éthers boriques qui lui correspondent.

La volatilité très-sensible de l'acide borique cristallisé dans la vapeur d'eau nous semble établir clairement que l'eau contenue dans cet hydrate s'y trouve à l'état d'eau basique. Ce borate d'eau correspond aux éthers boriques que nous avons examinés dans ce Mémoire.

Les borates métalliques ont été trop peu examinés jusqu'à présent pour que nous puissions retrouver avec certitude, dans ces combinaisons, des groupements moléculaires correspondants à l'acide borique cristallisé. Les borates préparés par voie humide contiennent tous six fois ou trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base fixe. Dans la boracite, il y a quatre fois plus d'oxygène dans l'acide borique que dans la magnésie. Mais, par la voie sèche, on peut obtenir des combinaisons beaucoup plus basiques. De curieuses expériences, dues à M. Berthier, et dont il a consigné les résultats dans son *Traité des Essais par la voie sèche*, ont montré que l'acide borique donnait avec diverses bases comme la chaux, la baryte, la magnésie, le protoxyde de manganèse, des combinaisons qui cristallisaient par refroidissement après avoir été soumises à de très-hautes températures. Les borates de magnésie et de protoxyde de manganèse, représentés par les formules $BoO^3, 6(MgO)$, $BoO^3, 6(MnO)$, paraissent avoir une tendance particulière à cristalliser par voie sèche. On voit que ces sels contiennent encore deux fois plus de base que les éthers composés dont nous nous sommes occupé dans ce travail.

L'acide borique paraît donc présenter, dans sa capacité de saturation, des variations analogues à celles que l'on a

constatées déjà pour l'acide phosphorique et la silice. La faculté que possède le borax fondu de dissoudre si facilement les oxydes métalliques montre bien que, dans ce composé, l'acide borique est loin d'être saturé de base. Dans les verres, où la proportion d'oxygène contenue dans la silice est quatre, cinq ou six fois plus considérable que dans toutes les bases réunies, on observe la même propriété dissolvante. On la retrouve encore dans les phosphates à un seul équivalent de base fixe, et tous les jours on utilise cette propriété dans les recherches minéralogiques, quand on se sert du sel de phosphore dans les essais du chalumeau. Ces trois séries de composés vitreux, les phosphates monobasiques, les silicates, les borates, se rapprochent les unes des autres par cette propriété qu'ils possèdent de dissoudre par voie sèche de grandes quantités d'oxydes métalliques, propriété en rapport avec des variations dans leur capacité de saturation.

Éther sulfureux.

On obtient ce produit en faisant réagir le chlorure de soufre sur l'alcool absolu.

Quand on verse de l'alcool absolu sur du protochlorure de soufre, il y a production de chaleur, dégagement abondant d'acide chlorhydrique et dépôt de soufre. On introduit de l'alcool jusqu'à ce que toute réaction ait cessé, puis on distille le mélange; on voit d'abord passer, vers 80 degrés, un produit abondant qui n'est que de l'alcool contenant beaucoup d'acide chlorhydrique; la température du liquide s'élève ensuite rapidement; il s'éclaircit par la fusion du soufre qu'il tenait en suspension, se colore en brun rouge, et abandonne, entre 150 et 170 degrés, un produit que l'on recueille à part. Il reste dans la cornue un dépôt considérable de soufre fondu.

Le liquide, distillé entre 150 et 170 degrés, ayant été rectifié deux fois, a fourni un produit limpide et incolore, d'une odeur éthérée particulière, un peu analogue à celle de

la menthe, d'une saveur fraîche d'abord, brûlante ensuite, et qui laisse un arrière-goût sulfureux. Son point d'ébullition reste fixe à 160 degrés.

La densité de l'éther sulfureux est de 1,085 à 16 degrés et à 0 degré, d'après M. Pierre, de 1,106. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool. L'eau précipite ces dissolutions et ne redissout le dépôt que très-lentement en exhalant l'odeur de l'acide sulfureux. L'éther préparé depuis quelque temps et conservé dans des flacons mal bouchés, éprouve aussi une décomposition analogue de la part de l'air humide. Une solution alcoolique de potasse le dissout très-rapidement. La liqueur, étendue d'eau, ne donne plus de précipité, et quand on la sature avec de l'acide chlorhydrique, elle produit une odeur très-forte d'acide sulfureux.

L'éther sulfureux ne brûle au contact d'un corps en combustion, qu'autant qu'il a été préalablement chauffé. Sa flamme est bleuâtre et accompagnée d'une forte odeur sulfureuse.

Analyse. — Pour déterminer le soufre, nous avons dissous un poids connu d'éther dans une solution alcoolique de potasse bien exempte d'acide sulfurique. La liqueur a été étendue d'eau, bouillie pour chasser l'alcool, puis saturée avec du chlore qui a dû changer l'acide sulfureux en acide sulfurique. La liqueur a été rendue acide par de l'acide chlorhydrique, puis précipitée par le chlorure de barium.

L'hydrogène et le carbone ont été déterminés par le procédé ordinaire. Une colonne de 20 centimètres de longueur de litharge avait été placée à l'entrée du tube à combustion, pour éviter qu'une partie du soufre ne fût entraînée.

I. 1gr,310 d'éther ont donné 2,192 de sulfate de baryte.

II. 0gr,418 d'éther ont donné 0,283 d'eau et 0,528 d'acide carbonique.

III. 0gr,547 d'éther ont donné 0,381 d'eau et 0,691 d'acide carbonique.

On tire de là (1) :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Soufre.....	23,08	»	»	23,08
Carbone....	»	34,45	34,46	34,46
Hydrogène..	»	7,51	7,73	7,62
Oxygène....	»	»	»	34,84
				100,00

La formule

$$SO^2, C^4 H^5 O$$

donnerait :

Soufre.....	200,0	23,18
Carbone.....	300,0	34,77
Hydrogène.....	62,5	7,28
Oxygène.....	300,0	34,77
	862,5	100,00

Ces résultats ont été contrôlés par la détermination de la densité de la vapeur. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon fermé.....	$0^{gr},840$
Baromètre.....	$752^{m},5$
Température de l'air extérieur.....	$20^{o},0$
Température du bain d'huile.....	$201^{o},0$
Capacité du ballon.....	$359^{cc},0$
Air restant.....	$0^{cc},5$
Poids du litre de vapeur....	$6^{gr},21$
Densité de la vapeur.....	4,78

Le calcul donne :

2 volumes d'acide sulfureux....	4,424
4 volumes de vapeur de carbone.	3,318
10 volumes d'hydrogène.....	0,691
1 volume d'oxygène.....	1,106
	9,539

$$\frac{9,539}{2} = 4,769$$

(1) On suppose C = 75 ; H = 12,5 ; S = 200.

La formule

$$SO^2, C^4 H^5 O$$

représente donc 2 volumes de vapeur, de même que celle de l'éther carbonique $CO^2, C^4 H^5 O$. Il est à remarquer que l'acide carbonique et l'acide sulfureux ont aussi la même formule et contiennent tous les deux un volume d'oxygène égal au leur.

Action du chlore sur l'éther sulfureux.

L'éther sulfureux est vivement attaqué par le chlore, même à la lumière diffuse. L'action ne se termine qu'à la lumière solaire; sous l'influence d'une forte insolation, on voit se développer dans le liquide qui se trouve au fond des flacons de chlore, des cristaux sous forme de larges lamelles qui se dissolvent quand le liquide s'échauffe, et reparaissent par le refroidissement. Le liquide qui surnage les cristaux, quand la réaction est terminée, est incolore, très-acide, très-fumant à l'air, et possède une odeur suffocante.

Les cristaux ont été séparés par décantation de la partie liquide, lavés avec de l'eau, et séchés par compression entre des feuilles de papier sans colle. Il était facile de les reconnaître, à leur forme, à leur odeur, à leur volatilité, pour du sesquichlorure de carbone de Faraday. Leur analyse a confirmé cette prévision :

I. $0^{gr},283$ de matière ont donné 0,028 de chlorure d'argent.

II. $1^{gr},135$ de matière ont donné 0,010 d'eau et 0,420 d'acide carbonique.

Ce qui donne :

		Calcul sur $C^4 Cl^6$.
Chlore.....	89,6	89,85
Carbone.....	10,1	10,15
Hydrogène.....	0,1	»
	99,8	100,00

Examen de la partie liquide.

La liqueur, soumise à la distillation, commence à bouillir au-dessous de 100 degrés; elle donne avec des produits liquides incolores très-fumants, un sublimé de perchlorure de carbone; mais le point d'ébullition s'élève constamment, et la liqueur noircit quand on arrive à 160 ou 170 degrés, en donnant à la distillation des produits également colorés. Le liquide chloré paraît donc se comporter, sous l'influence de la chaleur, comme un mélange plutôt que comme un composé défini.

Si l'on fait traverser le liquide chloré par un courant d'air desséché par du chlorure de calcium, et si l'on fait passer l'air, saturé de la vapeur de ce liquide à la température ordinaire, dans de l'eau, celle-ci prend une forte réaction acide, et précipite abondamment par le nitrate d'argent et par les sels de baryte. Le liquide, examiné, renferme donc un produit volatil à la température ordinaire, qui, par l'eau, se décompose en acides sulfurique et chlorhydrique.

Si l'on traite le liquide chloré par de l'eau, il tombe au fond; une réaction assez vive se manifeste: la liqueur s'échauffe, et une ébullition très-notable a lieu dans le liquide huileux; mais on voit que les bulles de gaz disparaissent dans l'eau avant d'arriver à la surface. La liqueur aqueuse donne un précipité considérable par les sels de baryte et d'argent: au bout de quelque temps, toute réaction semble cesser. Le liquide huileux qui reste au fond du vase ayant été lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée, nous avons obtenu une liqueur de lavage qui ne se troublait plus sensiblement par le chlorure de barium. A partir de ce moment, nous avons laissé le produit huileux en contact avec l'eau, qui a fini par le dissoudre, mais avec une très-grande lenteur, et en laissant un résidu de sesquichlorure de carbone. La liqueur aqueuse, résultant de la dissolution du produit huileux, se troublait à peine par le nitrate de baryte, mais

précipitait encore abondamment par le nitrate d'argent. En l'évaporant dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la potasse, on a obtenu un corps cristallisé en larges lamelles, et qu'il était facile de reconnaître pour de l'acide chloracétique aux caractères suivants : ces cristaux disparaissent lentement dans le vide sec ; ils sont déliquescents à l'air humide : en y ajoutant quelques gouttes de carbonate de potasse, et évaporant la liqueur, on obtient un sel cristallisé en longues fibres, qui se décompose par la chaleur avec une légère explosion, en laissant un résidu de chlorure de potassium et dégageant une odeur de phosgène. Bouilli avec un excès d'alcali, il produit une liqueur qui donne, avec le bioxyde de mercure, les réactions caractéristiques des formiates.

Le liquide huileux brut, provenant de l'action du chlore sur l'éther sulfureux, se comporte donc avec l'eau comme un mélange d'acide chlorosulfurique SO^2Cl, d'aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$ et de perchlorure de carbone C^4Cl^6. On sait, en effet, que l'acide chlorosulfurique de M. Regnault se décompose très-facilement dans l'eau en acides sulfurique et chlorhydrique, et que l'aldéhyde perchloré s'y dissout très-lentement en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloracétique.

Les autres réactions que présente le produit chloré sont bien d'accord avec la conclusion que nous venons de présenter.

Le produit chloré se dissout dans l'alcool absolu avec un vif dégagement de chaleur. La dissolution, étendue d'eau, laisse déposer un produit huileux, d'une odeur assez aromatique, qui est sans doute de l'éther chloracétique. La liqueur aqueuse ne se trouble que très-faiblement par les sels de baryte (1).

---

(1) Il est très-possible que l'action de l'acide chlorosulfurique sur l'alcool absolu donne naissance à l'éther sulfurique

$$SO^2Cl + C^4H^6O^2 = SO^3, C^4H^5O + HCl.$$

La réaction serait tout à fait comparable à celles que donnent les chlorures de bore et de silicium en présence de l'alcool absolu.

Le produit chloré, auquel on a enlevé par des lavages à l'eau distillée l'acide chlorosulfurique qu'il renferme, se dissout aussi très-rapidement dans l'alcool, et celui-ci donne par l'eau un précipité huileux, neutre, très-soluble dans une solution alcoolique de potasse; quand on étend celle-ci d'eau, elle se trouble, et laisse déposer du perchlorure de carbone en flocons blancs.

Versé dans l'ammoniaque liquide, le produit chloré donne lieu à un fort sifflement; il se dégage une fumée blanche, épaisse, et il se forme un précipité qui contient un peu de sesquichlorure de carbone et de la chloracétamide. Quand, en effet, on traite ce précipité bien exprimé par de l'eau bouillante, il s'y dissout en très-grande partie; la liqueur cristallise, par le refroidissement, en longs prismes. Ces cristaux, à saveur très-sucrée et à peu près insolubles dans l'eau froide, se dissolvent rapidement dans l'ammoniaque liquide, et la liqueur, bouillie avec de la potasse, a donné ensuite la réaction des formiates.

Le gaz ammoniac sec, mis en présence de l'éther sulfureux chloré, est absorbé, et la matière finit par se solidifier. Traité par l'eau froide, le produit de la réaction s'y dissout en partie. La liqueur aqueuse précipite par le nitrate d'argent, et aussi par le chlorure de barium, mais tout l'acide sulfurique contenu dans la liqueur est loin de se précipiter à froid. Quand, en effet, on fait bouillir la liqueur précipitée à froid par un excès de chlorure de barium, puis filtrée, on voit se produire un nouveau et très-abondant précipité de sulfate de baryte. Il s'est donc formé de la sulfamide dans cette réaction; on sait que la sulfamide est un des produits de l'action du gaz ammoniac sur l'acide chlorosulfurique.

Toutes ces réactions concordent donc entre elles pour amener à cette conclusion, que le produit chloré de l'éther sulfureux est formé de perchlorure de carbone C^4Cl^6, d'acide chlorosulfurique SO^2Cl, et d'aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$,

$$2(SO^2, C^4H^4O) + 22Cl = 2(SO^2Cl) + C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2 + 10(HCl).$$

Ces résultats sont bien d'accord avec ceux que M. Malaguti a récemment obtenus dans son beau travail sur les éthers composés chlorés; mais ils montrent en même temps que l'action du chlore sur l'éther sulfureux s'est exercée exactement comme si elle avait eu lieu sur l'acide sulfureux et l'oxyde d'éthyle isolés. Cette dernière conclusion est importante au point de vue de la véritable constitution des éthers composés : elle conduit à admettre la préexistence de l'acide sulfureux et de l'éther dans l'éther sulfureux, et, par suite, l'existence d'un acide et d'une base, formant chacun un groupe moléculaire distinct, dans tous les éthers composés.

VII.

Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales. (Premier Mémoire.)

Deux méthodes différentes ont été seules employées jusqu'à présent pour obtenir, par la voie sèche, des combinaisons cristallisées et définies. L'une consiste à soumettre à la fusion ignée les corps simples ou composés, seuls ou mélangés les uns avec les autres, en certaines proportions propres à constituer des combinaisons définies. Il arrive souvent, dans ce cas, que des cristaux se forment et s'isolent au milieu de la masse fondue pendant son refroidissement. C'est ainsi qu'on a reconnu, soit dans les produits des verreries, soit dans les scories provenant des foyers mé-

tallurgiques, diverses combinaisons qu'on a pu isoler, et dont M. Mitscherlich a pu constater la parfaite ressemblance avec des produits du règne minéral. C'est par cette même méthode que M. Berthier a pu préparer un certain nombre de combinaisons cristallisées parmi les borates et les silicates. Elle n'est applicable évidemment qu'aux combinaisons fusibles à la température des foyers auxquels le mélange des matières est exposé.

La seconde méthode ne peut s'employer que pour des combinaisons distillables ou volatiles. Elle est connue depuis longtemps des chimistes sous le nom de sublimation.

Les produits que je vais avoir l'honneur de présenter à l'Académie ont été obtenus par une méthode nouvelle, tout à fait différente des deux précédentes. Le principe en est des plus simples à exposer.

Il s'agissait de trouver une substance qui pût, à une haute température, jouer le rôle que joue l'eau à la température ordinaire, ou à des températures peu élevées, à l'égard des corps qu'elle tient en dissolution. On sait que l'évaporation de cette eau permet d'obtenir, la plupart du temps, des combinaisons cristallisées. Or nous connaissons des corps qui se volatilisent à de très-hautes températures, et qui cependant, à un certain degré de chaleur, lorsqu'ils sont en fusion, sont des dissolvants énergiques pour la plupart des oxydes métalliques. Je citerai l'acide borique, le borate de soude, l'acide phosphorique, les phosphates alcalins. Il était permis de penser qu'en employant l'un de ces corps avec des proportions calculées d'avance de certains oxydes, et exposant le mélange à l'action d'une haute température, dans des vases ouverts, on parviendrait, par l'évaporation lente du dissolvant, à produire des combinaisons cristallisées. L'expérience a complétement confirmé cette prévision.

Je commencerai l'exposé des faits contenus dans ce Mémoire, par ceux qui sont relatifs à la reproduction de

divers minéraux qu'on peut considérer comme formés par une combinaison de 1 équivalent d'oxyde à 2 atomes de métal pour 3 atomes d'oxygène, avec 1 équivalent d'oxyde à 1 atome d'oxygène pour 1 de métal.

Ces minéraux, pour la plupart très-durs, et dont plusieurs appartiennent à la catégorie des pierres fines, constituent une famille naturelle qui compte un grand nombre d'espèces, les spinelles, la cymophane, le fer chromé, le fer oxydulé, etc. Tous ces minéraux, à l'exception de la cymophane, sont isomorphes entre eux, et cristallisent généralement en octaèdres réguliers.

J'ai essayé de reproduire quelques-uns de ces minéraux par la méthode dont j'ai indiqué tout à l'heure le principe. Je vais exposer ici les détails de chaque expérience, et les résultats obtenus.

Spinelle.

Le spinelle est, comme on sait, un aluminate de magnésie de la formule

$$Al^2 O^3, Mg O.$$

La nature nous le présente avec différentes couleurs. Le spinelle rouge, le plus estimé des lapidaires, doit sa couleur à $\frac{1}{100}$ environ d'oxyde de chrome. Quand la magnésie est remplacée en partie par du protoxyde de fer, on a des variétés plus ou moins colorées, plus ou moins opaques. Toutes cristallisent en octaèdres réguliers, peu ou point modifiés, à l'exception de la variété connue sous le nom de *pléonaste*, qui cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux.

La dureté du spinelle naturel est de 8; il raye fortement le quartz. Sa densité varie de 3,523 à 3,585.

Au chalumeau, toutes les variétés sont infusibles. Les variétés rouges noircissent et deviennent opaques; en les laissant refroidir, elles prennent, par transmission, une teinte verte, puis leur couleur primitive reparaît.

J'ai cru devoir exposer ici les propriétés du spinelle naturel, afin de pouvoir les comparer immédiatement à celles des cristaux artificiels.

Toutes les combinaisons dont j'aurai à parler ont été obtenues de la manière suivante : Après avoir pesé séparément l'acide borique fondu réduit en poudre et chacune des matières fixes qui doivent entrer dans la combinaison, après avoir mêlé le tout avec soin, on plaçait la poudre sur une feuille de platine, dans un godet en biscuit de porcelaine, à fond plat et d'une faible profondeur par rapport à son diamètre. Le godet était disposé dans une cazette en terre réfractaire, semblable à celles dont on se sert pour cuire la porcelaine, mais d'un petit diamètre. Ces cazettes étaient largement échancrées d'un côté, afin d'établir une communication facile entre l'atmosphère du four et l'intérieur de l'étui, et d'aider ainsi, par un renouvellement continuel de l'air, au dégagement des vapeurs d'acide borique. Elles étaient exposées devant les alandiers des fours à porcelaine de Sèvres, et y restaient pendant toute la durée de la cuisson. Les produits de l'expérience n'étaient retirés qu'après le complet refroidissement du four.

Spinelle rose. — J'ai préparé cette variété plusieurs fois. Les proportions que j'ai employées dans le plus grand nombre des expériences sont les suivantes :

Alumine.....	$6^{gr},00$ (*)
Magnésie.....	3,00
Acide borique fondu.....	6,00
Oxyde de chrome vert....	0,10 à $0^{gr},15$

Après la cuisson, la matière forme généralement une couche rose présentant un bourrelet sur les bords. On dis-

(*) L'alumine avait été préparée au moyen de l'alun ammoniacal précipité par l'ammoniaque, lavée avec soin et calcinée. La magnésie avait été obtenue par la calcination du nitrate.

lingue des facettes triangulaires équilatérales sur toute la surface de ce gâteau; mais si l'on détache le produit de la feuille de platine à laquelle il adhère, on trouve généralement dans les géodes des cristaux roses très-nets et très-brillants, dont on reconnaît aisément la forme avec la loupe. Ce sont des octaèdres réguliers, tronqués sur les douze arêtes, l'octaèdre émarginé de Haüy. La masse raye le quartz avec une grande facilité.

La forme et la dureté des cristaux pouvaient suffire pour établir leur identité avec le spinelle; mais j'ai voulu y joindre les autres caractères spécifiques de densité et de composition.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré permet d'isoler avec facilité les cristaux de spinelle. On concasse la matière en petits fragments, et on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que la liqueur acide n'entraîne plus rien. On enlève ainsi une certaine quantité de magnésie et un peu d'alumine.

La densité de la matière inattaquée par l'acide chlorhydrique, prise sur $0^{gr},846$ de cristaux, a été trouvée de 3,548 à 22 degrés. On a vu plus haut que la densité du spinelle naturel est comprise entre 3,523 et 3,585.

Analyse. — Une certaine quantité de la même matière a été porphyrisée dans un mortier d'acier : la poudre obtenue par décantation a été traitée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer provenant du mortier.

L'analyse a été faite sur $0^{gr},603$ de cette poudre purifiée et desséchée, en la fondant dans un creuset de platine avec 3 grammes de sulfate de potasse cristallisé (1), auquel on a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique pur. Le creuset est resté chauffé au rouge vif pendant une heure et demie : on y ajoutait de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique pur. En reprenant par l'eau, tout s'est dissous.

(1) Le bisulfate de potasse du commerce contient généralement de l'alumine et du fer.

On a ajouté de l'acide chlorhydrique en assez grand excès, puis de l'ammoniaque : l'alumine et l'oxyde de chrome se sont précipités, entraînant une proportion notable de magnésie, malgré la grande quantité de sels ammoniacaux qui existaient dans la dissolution. La liqueur ammoniacale a été mise de côté. Quant au précipité d'alumine, il a été dissous sur le filtre même par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, puis la liqueur acide a été traitée par un excès de potasse, qui a redissous la majeure partie de l'alumine; mais il en reste dans le précipité formé de magnésie et d'une petite quantité d'oxyde de chrome. La liqueur potassique a été mise de côté. Le précipité a été redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur traitée de nouveau par l'ammoniaque. Le précipité qui s'est produit a été redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur, traitée par la potasse, a donné encore un peu de magnésie. J'ai répété ces opérations jusqu'à trois fois, et j'ai fini par obtenir toute la magnésie dans les dissolutions ammoniacales, et toute l'alumine dans la liqueur potassique. On a obtenu l'alumine en traitant la dissolution de potasse par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. La magnésie a été séparée par le phosphate d'ammoniaque dans une liqueur ammoniacale. Quant à l'oxyde de chrome, il avait été entraîné en grande partie par l'alumine, en sorte que celle-ci était verdâtre. Une attaque au nitre de l'alumine calcinée et pesée a permis de doser l'oxyde de chrome. Voici les résultats de l'analyse :

		Oxygène.		Rapport.
Alumine.....	71,9	33,5	33,8	3
Oxyde de chrome...	1,2	0,3		
Magnésie.....	24,3	10,9		1
	100,4			

Ces résultats conduisent à la formule

$$Al^2O^3, MgO.$$

Ils établissent définitivement l'identité entre le rubis spinelle de la nature et les cristaux artificiels. J'ajouterai encore l'observation suivante à l'appui de cette identité : Les cristaux roses que j'ai préparés, soumis à la flamme du chalumeau, donnent lieu exactement aux mêmes apparences que le spinelle naturel ; ils perdent leur couleur rose quand ils sont chauds, passent au vert en se refroidissant, et finissent par redevenir roses quand le refroidissement est complet.

Dans la préparation décrite plus haut, on trouve ordinairement, au centre du gâteau, et au-dessous de la croûte cristalline rose qui en forme la surface extérieure, une certaine épaisseur d'une matière d'un gris verdâtre, un peu bulleuse et sans trace de cristaux. Cette matière est entourée de tous côtés par une enveloppe cristalline rose : elle se dissout en entier dans les acides. C'est du borate d'alumine et de magnésie, dont l'acide borique n'a pu être séparé en raison de la faible durée de l'évaporation, qui est limitée par le temps de la cuisson de la porcelaine. Si l'on repasse la matière une seconde fois au feu, on ne trouve plus d'ordinaire de matière grise au centre du gâteau : tout s'est changé en une matière rose, avec géodes tapissées de cristaux.

Les proportions d'alumine et de magnésie que j'ai indiquées plus haut, comme étant celles dont je me suis servi le plus habituellement dans mes expériences, ne correspondent pas exactement à la formule

$$Al^2 O^3, Mg O.$$

La magnésie s'y trouve très-notablement en excès. J'ai cru remarquer que cette circonstance facilitait le développement de la cristallisation. Le borate de magnésie, étant fusible et indécomposable à la chaleur du four à porcelaine, reste disséminé entre les cristaux : la digestion avec l'acide chlorhydrique étendu les en débarrasse complétement.

Spinelle bleu. — En substituant à l'oxyde de chrome, dans la préparation précédente, une très-petite quantité d'oxyde de cobalt, on obtient des cristaux colorés en bleu. Voici les proportions qui ont été employées dans trois expériences :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr	gr	gr
Alumine.....	5,00	6,50	6,00
Magnésie.....	2,40	2,50	3,00
Oxyde de cobalt.....	0,20	0,10	0,04
Acide borique fondu...	4,70	5,00	6,00

Le n° 1 s'est étendu sur la feuille de platine en laissant au milieu du bourrelet qui forme le bord extérieur du gâteau un sillon dans lequel des critaux d'un bleu foncé se sont développés. Ces cristaux sont assez gros et assez nets pour qu'on puisse reconnaître leur forme à la vue simple. Ce sont des octaèdres réguliers légèrement tronqués sur les arêtes. Ils rayent facilement le quartz.

Le centre du morceau est entièrement formé par une pâte rosée, au milieu de laquelle on distingue un grand nombre de cristaux en voie de formation. Quelques-uns de ces cristaux ont plus d'un millimètre de côté. La manière dont ils se forment au milieu de la pâte rosée qui les entoure est clairement indiquée par leur aspect. Ils se présentent sous forme de tétraèdres creux, dont la pointe s'enfonce dans le liquide, et dont la coupe intérieure offre une suite de gradins, disposition qui a de l'analogie avec celle des trémies qui se forment à la surface des chaudières de salinage. La matière rose est évidemment l'*eau mère* dans laquelle nageaient les cristaux à la fin de l'opération.

Le mélange n° 2, dans lequel l'alumine et la magnésie sont associées équivalent à équivalent, a donné une masse bleue, cristalline sur toute sa surface, et présentant des cristaux très-nets dans les cavités qui se trouvent près des bords. Au centre du morceau, la couche bleue était très-

mince; elle recouvrait une matière rose non cristallisée, formée par du borate d'alumine, de magnésie et de cobalt.

Le n° 3 a donné des résultats à peu près semblables à ceux du n° 1, à cela près que les cristaux sont d'un bleu beaucoup moins foncé. Ce sont aussi des octaèdres émarginés, dont plusieurs se détachent très-nettement de la surface des géodes qui les contiennent. Ils rayent fortement le quartz.

On peut isoler les cristaux de la pâte par le procédé que j'ai indiqué en parlant du spinelle rose, l'action de l'acide chlorhydrique. J'ai fait cette opération pour le produit de l'expérience n° 1. La densité des cristaux a été trouvée, à 19 degrés, de 3,542 : elle est presque identique à celle du spinelle rose donnée plus haut.

Analyse. — J'ai fait une analyse de ces cristaux bleus sur $0^{gr},381$ de poudre obtenue par le broyage dans un mortier d'acier et la lévigation suivie d'un traitement par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer détaché du mortier. L'attaque a été faite par 2 grammes de sulfate de potasse cristallisé, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après une heure de fusion dans le creuset, on a repris par l'eau : tout s'est dissous. La séparation de l'alumine et de la magnésie s'est effectuée comme dans l'analyse du spinelle rose. Il a fallu faire trois traitements successifs par l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et la potasse, pour séparer complétement les deux corps. L'oxyde de cobalt se trouvait à peu près en totalité dans les liqueurs ammoniacales qui renfermaient la magnésie; on l'a séparé par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis dosé à l'état d'oxyde. La magnésie a été précipitée ensuite par le phosphate d'ammoniaque; l'alumine a été séparée de sa dissolution dans la potasse à la manière ordinaire. Après la calcination, elle a présenté une teinte bleue très-pâle; ce qui prouve qu'elle avait entraîné une trace de cobalt.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

		Oxygène.		Rapport.
Alumine.....	73,2	34,2		3
Magnésie.....	26,0	10,4	10,8	1
Oxyde de cobalt.....	1,7	0,4		
	100,9			

Cette composition conduit à la formule du spinelle

$$Al^2O^3, (MgO, CoO).$$

Je n'ai point analysé les cristaux obtenus dans les expériences n° 2 et n° 3, mais il ne peut y avoir aucun doute sur leur véritable nature. L'oxyde de cobalt, dans ces combinaisons, est excessivement colorant, puisque les cristaux obtenus dans l'expérience n° 3, qui sont encore très-fortement colorés, ne contiennent pas plus de 4 millièmes d'oxyde. Cette faible proportion d'oxyde de cobalt paraît avoir facilité le développement de la cristallisation. Les cristaux de spinelle bleu obtenus dans les trois expériences qui précèdent sont généralement reconnaissables à l'œil nu; les cristaux roses, quoique également nets, sont presque tous d'un volume trop faible pour qu'on puisse en reconnaître la forme autrement qu'avec la loupe.

Spinelle noir. — On sait que, dans le spinelle noir, une partie de la magnésie est remplacée par une proportion équivalente de protoxyde de fer. J'ai essayé de reproduire une combinaison analogue en mêlant ensemble :

	gr
Alumine.....	4,45
Magnésie.....	1,60
Peroxyde de fer.....	0,64
Acide borique fondu.....	4,00

Après le passage au four, j'ai obtenu une masse noire, à surface cristalline, qui présentait sur les bords, dans les cavités, des cristaux octaédriques réguliers, dont on re-

connaît la forme avec la loupe. Au-dessous de la couche cristalline, on trouve, comme dans les expériences précédentes, une substance d'apparence pierreuse, un peu bulleuse, mais sans cristaux : c'est du borate d'alumine, de magnésie de fer, dont l'acide n'est pas volatilisé.

Les cristaux noirs rayent fortement le quartz. Je n'ai pas essayé de les isoler du reste de la matière, mais on y arriverait facilement, sans doute, par les procédés chimiques qui ont servi pour le spinelle rose ou le spinelle bleu.

Spinelle incolore. — J'ai mélangé, dans cette expérience :

Alumine.....	6gr,00
Magnésie.....	2,50
Carbonate de chaux.....	1,00
Acide borique fondu.....	6,00

Le mélange, passé au four à porcelaine, a donné une masse blanche, d'aspect pierreux au centre, mais présentant sur les bords plusieurs cavités géodiques dans lesquelles on distingue, même à l'œil nu, des cristaux octaédriques réguliers, parfaitement diaphanes et incolores. Ces cristaux rayent facilement le quartz. Ils ressemblent tout à fait, à la couleur près, aux produits des expériences précédentes.

Cymophane.

La cymophane, d'après les analyses de M. Awdejew et de M. Damour, est un aluminate de glucine, dont la formule

$$Al^2O^3, GlO$$

est semblable à celle du spinelle. Mais ces minéraux ne sont pas isomorphes, puisque la cymophane cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit. La dureté de la cymophane est représentée par le nombre 8,5 ; elle raye la topaze. La densité des cristaux du Brésil a été trouvée, par M. Awdejew, de 3,733.

Les proportions que j'ai employées pour reproduire cette espèce sont les suivantes :

	gr
Alumine un peu ferrugineuse...	6,00
Glucine.....	1,62
Acide borique fondu.....	5,00

Le mélange a été passé au four à porcelaine. La perte en poids s'est élevée à 4gr,53. Il ne restait donc dans la matière que 0gr,47 d'acide borique, si toutefois il n'y a eu ni alumine ni glucine entraînées; ce qui paraît, du reste, très-probable.

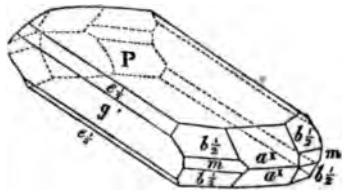
Toute la surface de la matière, après la cuisson, est rude au toucher; elle est couverte d'aspérités cristallines. En la détachant de la feuille de platine sur laquelle elle repose, on trouve dans la masse beaucoup de cavités tapissées de cristaux. Le centre du gâteau avait seul gardé l'aspect pierreux.

La matière possède la dureté de la cymophane; elle raye fortement le quartz, et très-nettement la topaze. Elle est tout à fait infusible au chalumeau. J'ai isolé les cristaux en concassant la partie cristalline, qui forme plus des trois quarts de la matière, et la traitant par l'acide sulfurique concentré et chaud à plusieurs reprises, jusqu'à ce que l'acide n'enlevât plus d'alumine ni de glucine. Ce qui reste après cette opération est une poudre cristalline d'un grand éclat, qui, examinée au microscope, sous un grossissement de quarante à quarante-cinq fois, présente des cristaux bien diaphanes et d'une grande netteté.

Ces cristaux paraissent avoir exactement la même forme que certains cristaux du Brésil.

La figure ci-après, extraite du Mémoire de M. Descloizeaux (1) sur la cristallisation de la cymophane, donne une idée exacte de la forme des cristaux artificiels que j'ai obtenus.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII, page 329.



On reconnaît très-nettement au microscope la base P du prisme et les modifications a^1, $b\frac{1}{2}$, $e\frac{1}{2}$, qui forment une bordure à huit faces autour de la base P. Je n'ai pu réussir à apercevoir les faces du prisme *m*, *m*; mais elles n'ont sur les cristaux naturels qu'un très-faible développement. J'ai observé les faces verticales *g* sur quelques cristaux; mais ces prismes sont, en général, fort aplatis.

On reconnaît distinctement sur les cristaux les traces d'un clivage parallèle à la base, clivage qui existe sur les cristaux naturels.

On voit que, sous le rapport de la forme, les cristaux artificiels de cymophane paraissent identiques aux cristaux naturels les plus nets. La densité les en rapproche également. En opérant à trois reprises différentes sur 0^{gr}, 960 de cristaux purifiés par l'acide sulfurique, j'ai obtenu pour la densité les nombres 3,720, 3,736, 3,727. J'ai dit plus haut que M. Awdejew avait trouvé 3,733 pour la densité de la cymophane du Brésil; les deux déterminations sont donc identiques.

Pour établir d'une manière plus complète encore l'identité de ces cristaux avec les cristaux naturels, j'en ai fait une analyse sur 0^{gr},704 de poudre broyée dans un mortier d'acier, et purifiée par l'acide chlorhydrique. Elle a été chauffée pendant deux heures au rouge naissant, dans un creuset de platine, avec 5 grammes de sulfate de potasse additionnés d'acide sulfurique pur. Après l'attaque, la matière s'est dissoute complétement dans l'eau; la liqueur a été précipitée par l'ammoniaque. On a obtenu un précipité volumineux qui a été redissous, sur le filtre même, dans

l'acide chlorhydrique. La liqueur chlorhydrique a été traitée par la potasse en excès, qui a tout redissous, sauf quelques flocons d'oxyde de fer. On a filtré; la liqueur alcaline a été étendue d'eau et soumise à une ébullition prolongée, pour en séparer la glucine par le procédé de Gmelin. La glucine obtenue a été filtrée et lavée; après l'avoir calcinée et pesée, je l'ai redissoute dans un acide, et j'ai constaté qu'elle se redissolvait complétement dans le carbonate d'ammoniaque.

L'alumine a été séparée de la liqueur alcaline au moyen de l'acide chlorhydrique et du sulfhydrate d'ammoniaque. En résumé, les $0^{gr},704$ de matière cristalline ont donné, sur 100 :

Alumine	80,25
Glucine	20,03
Oxyde de fer	0,14
	100,42

Ces proportions concordent exactement avec celles qui correspondent à la formule

$$Al^2 O^3, Gl O,$$

qui donne :

Alumine	642	80,25
Glucine	158	19,75
		100,00

Enfin, d'après les bienveillantes indications de M. Biot, j'ai cherché à constater si les cristaux artificiels de cymophane agissaient sur la lumière polarisée à la manière des cristaux parfaits. Quelques cristaux ont été mis dans une mince couche d'eau contenue entre deux verres, et placés sous l'objectif d'un microscope polarisant entre deux prismes de Nichol. Les sections principales des deux prismes de Nichol étant perpendiculaires entre elles, le champ du microscope était obscur; mais les cristaux de cymophane se détachaient en clair sur le fond noir, ce qui montrait déjà

qu'ils agissaient sur le plan de polarisation des rayons lumineux. L'interposition d'une lame sensible de chaux sulfatée a fait paraître le champ de la vision d'un violet bleuâtre, sur lequel les cristaux se détachaient en vert ou en rouge, suivant les positions angulaires données à leurs axes. Ce fait établissait leur constitution cristalline plus précisément encore que leur action directe sur un faisceau blanc.

J'ai préparé plusieurs autres aluminates par le procédé qui a servi à obtenir les combinaisons précédentes.

Aluminate de manganèse. — Pour obtenir cette combinaison, on a mêlé :

	gr
Alumine.....	3,30
Protoxyde de manganèse....	2,27
Acide borique fondu.....	2,25

L'alumine et le protoxyde de manganèse sont entre eux dans le rapport indiqué par la formule

$$Al^2 O^3, Mn O.$$

On a obtenu, après la cuisson, une matière d'un brun noir, bulleuse, et présentant dans les cavités de larges lames, qui sont brunes et transparentes quand elles sont très-minces, mais qui paraissent complétement noires quand elles ont une certaine épaisseur. Ces lames cristallisées paraissent appartenir au système régulier, car on y distingue en plusieurs points des triangles équilatéraux, et toutes les stries qu'on observe sur les lames se croisent sous l'angle de 60 ou 120 degrés. La partie lamelleuse raye fortement le quartz. Il est probable qu'elle constitue le spinelle manganésien Al^2O^3, MnO, qui n'a pas été rencontré jusqu'à présent dans le règne minéral.

Aluminate de fer. — J'ai obtenu cette combinaison en mêlant ensemble :

	gr
Alumine.....	3,30
Peroxyde de fer.....	2,57
Acide borique fondu.... ...	2,50

La surface de la matière était à peu près entièrement recouverte de lames entrecroisées d'un brun clair, transparentes ou du moins fortement translucides, qui présentent aussi des indications nettes de triangles équilatéraux. Ces lames ressemblent beaucoup à celles obtenues dans la préparation précédente : elles rayent fortement le quartz. Elles recouvrent une masse brunâtre d'aspect résinoïde, peu dure, qui est le borate d'alumine et de protoxyde de fer.

L'aluminate de fer Al^2O^3, FeO a été récemment trouvé dans la nature par M. Zippe, et signalé aux minéralogistes sous le nom de *hercinite*.

On connaît, sous le nom de *dysluite*, un minéral venant de Sterling, dans la Nouvelle-Jersey, qui est cristallisé en octaèdres réguliers, et que l'on représente comme un aluminate de protoxyde de fer, de manganèse et de zinc. Sa dureté est beaucoup moins grande que celle du spinelle; elle varie de 4,5 à 5, tandis que la dureté des aluminates de fer et de manganèse isolés est de 8. Cette singulière anomalie fait désirer d'examiner de plus près la composition de la dysluite, pour fixer sa place dans la classification.

Aluminate de cobalt. — On a mêlé :

Alumine...	3gr,30
Oxyde de cobalt.....	2,40
Acide borique fondu.....	2,25

Le mélange a été placé sur du platine, dans un godet en biscuit, et chauffé au four à porcelaine. Après la cuisson, la feuille de platine était recouverte de cristaux d'un bleu tellement foncé, qu'ils paraissent noirs. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers sans modification. Leur dureté ne doit pas différer beaucoup de celle du quartz; ils le rayent, mais assez difficilement; ils sont moins durs déjà que les combinaisons précédentes.

L'oxyde de cobalt et l'alumine ayant été mélangés dans les proportions qui constitueraient la combinaison Al^2O^3, CoO,

il n'est pas douteux que les cristaux octaédriques produits ne représentent ce composé.

Aluminate de chaux.—Pour obtenir ce produit, j'ai mêlé :

Alumine.....	5gr,00
Carbonate de chaux.....	5,00
Acide borique fondu.....	5,00

L'alumine et le carbonate de chaux sont à très-peu près dans le rapport de leurs équivalents (642 à 625).

La matière présentait sur les bords, après la cuisson, de larges lames cristallisées, semblables pour la forme à celles que j'ai signalées en parlant des aluminates de manganèse et de fer : elles paraissent appartenir au système régulier; leur dureté est la même que celle des autres spinelles. Elles rayent le quartz sans difficulté.

Ces lames constituent probablement le spinelle à base de chaux. Le temps ne m'a pas permis encore de les isoler pour en prendre la densité et les soumettre à l'analyse.

Aluminate de baryte. — Pour obtenir cette combinaison, on a mêlé :

Alumine.....	5gr,00
Carbonate de baryte.....	10,00
Acide borique fondu.....	5,00

L'alumine et le carbonate de baryte sont, dans la matière, à peu près dans les mêmes rapports que leurs équivalent (642 et 1231).

Le produit obtenu, après le passage au four, s'était étendu en couche parfaitement lisse sur le platine. Il était transparent, incolore et d'un grand éclat, mais traversé par des plans de fractures qui se croisent dans tous les sens. La surface est bien continue, mais on n'y remarque pas, comme dans le cas des aluminates de chaux, de fer et de manganèse, de stries indiquant par leurs angles de croisement le système cristallin des lames. On peut s'assurer cependant que cette

surface est cristallisée. En brisant le morceau, on reconnaît que toute sa surface est recouverte par des lamelles très-minces qui se séparent facilement de la masse vitreuse qui se trouve au-dessous. Ces lamelles sont parfaitement transparentes et d'une très-grande dureté ; elles rayent le quartz, et même la topaze. La masse vitreuse et éclatante qui se trouve au-dessous ne raye pas le quartz.

Ces lames transparentes et si dures agissent sur la lumière polarisée d'une manière analogue aux cristaux de cymophane, mais avec beaucoup d'énergie. Leur mode d'action montrait qu'elles étaient en masses groupées, sur lesquelles on aperçoit quelques prolongements de cristaux définis, dont les formes diffèrent du système régulier ; ce résultat les distingue nettement des autres aluminates.

Chromites.

On peut produire, par la méthode décrite plus haut, diverses combinaisons du sesquioxyde de chrome avec les bases. On n'a trouvé jusqu'à présent, dans la nature, qu'une seule de ces combinaisons qui constitue le seul minerai de chrome important, le fer chromé.

Les minéralogistes ne sont pas encore parfaitement d'accord sur la véritable constitution du fer chromé. La cristallisation de ce minéral, qu'on trouve, quoique rarement, en octaèdres réguliers, tend à le rapprocher des spinelles. Sa composition est toujours assez complexe : on y trouve de la magnésie, de l'alumine, avec les oxydes de chrome et de fer, quelquefois même, mais seulement dans les variétés compactes, de la silice. Si l'on réunit l'alumine avec l'oxyde de chrome, la magnésie avec le fer supposé à l'état de protoxyde, les analyses faites par M. Abich conduisent à la formule

$$(Cr^2 O^3, Al^2 O^3), (Fe O, Mg O),$$

qui est analogue à celle du spinelle. Les expériences dont

il va être question confirment complétement cette analogie entre la formule du spinelle et celle du fer chromé; elles lèveront, je l'espère, tous les doutes qui pourraient rester encore sur la véritable composition de cette dernière espèce. J'ai préparé, en effet, du fer chromé ne renfermant ni alumine ni magnésie, et présentant tous les caractères extérieurs des combinaisons dans lesquelles existent les bases réunies ou isolées. Voici les données de ces expériences. On a mélangé :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr	gr	gr
Oxyde vert de chrome.....	7,50	5,00	5,00
Alumine.....	1,60	»	»
Peroxyde de fer.....	3,00	2,50	3,00
Magnésie.....	1,10	0,55	»
Acide borique.....	8,00	6,00	8,00
Acide tartrique (1)....	1,50	1,00	1,00

Ces trois mélanges ont été placés sur des feuilles de platine, et exposés à la plus forte chaleur des fours à porcelaine.

Le n° 1 a donné une masse noire à surface inégale, et remplie de cavités. Toute la surface présente une multitude de points brillants qu'on reconnaît aisément au microscope pour des octaèdres réguliers, sans aucune modification. Leur dureté est à peu près la même que celle du quartz; ils le rayent, mais difficilement. La matière renferme quelques grains attirables au barreau aimanté; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique et l'eau régale l'attaque à peine. La liqueur ne contient qu'un peu de fer, d'alumine et de magnésie sans chrome. En traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique mêlé d'acide fluorhydrique, et chauffant pour volatiliser l'excès d'acide, puis reprenant par l'eau bouillante, on dissout à la fois du

(1) L'acide tartrique est employé comme réductif pour le peroxyde de fer.

chrome, du fer, de l'alumine et de la magnésie; le résidu est noir, cristallin, et ne se distingue pas à l'aspect de la matière non attaquée : il ne renferme plus de grains attirables au barreau aimanté. Du reste, l'attaque par l'acide sulfurique est extrêmement lente; le fer chromé naturel, soumis à l'action des acides, se comporte de la même manière.

J'ai pris la densité de la matière purifiée par un traitement fait à trois reprises avec un mélange d'acide fluorhydrique et sulfurique; ce traitement lui a fait perdre les 40 pour 100 environ de son poids, et la matière aurait continué à s'attaquer par d'autres traitements faits de la même manière. La densité a été trouvée égale à 4,79; la densité de la matière, purifiée par une longue ébullition avec l'eau régale, traitement qui ne lui fait perdre que 10 pour 100 de son poids, a été trouvée égale à 4,64, à 16 degrés.

Analyse. — J'ai fait une analyse sur $0^{gr},636$ de la matière dont la densité a été trouvée de 4,79. Elle a été chauffée pendant deux heures, dans le creuset d'argent, avec 4 grammes de potasse pure et $1^{gr},50$ de nitre. On a repris par de l'eau rendue alcaline (liqueur A). Le résidu insoluble a été repris par l'acide chlorhydrique (liqueur B). Il est resté une petite quantité de matière qu'on a lavée à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque pour dissoudre le chlorure d'argent; ce qui reste est d'un brun noir, et pèse, calciné, $0^{gr},014$: c'est du fer chromé qui n'a pas été attaqué. On n'a donc opéré que sur $0^{gr},622$ de substance.

La liqueur A a été saturée par l'acide nitrique, et précipitée par l'ammoniaque. L'alumine obtenue a été lavée à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque pour enlever l'acide chromique qu'elle aurait pu entraîner. Toutefois, après calcination, elle était un peu verdâtre, ce qui tenait à une petite quantité d'oxyde de chrome. Je me suis assuré, du reste, par une attaque au nitre, que cette quantité de chrome entraînée était très-faible.

La liqueur A, précipitée par l'ammoniaque, a été sursaturée par l'acide chlorhydrique, et bouillie avec de l'acide sulfureux pour ramener l'acide chromique à l'état de sesquioxyde; on a précipité ensuite la liqueur par l'ammoniaque.

La liqueur B, contenant du fer et de la magnésie, a été précipitée par l'ammoniaque; la magnésie a été précipitée par le phosphate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. Le précipité de peroxyde de fer, calciné et pesé, a été repris par l'acide chlorhydrique pour y rechercher l'alumine et la magnésie qu'il aurait pu entraîner : on n'y a pas trouvé d'alumine, mais seulement un peu de magnésie.

Les résultats de l'analyse sont :

		Oxygène.	
Sesquioxyde de chrome (1)...	62,22	19,47	23,07
Alumine.....	7,71	3,60	
Protoxyde de fer.....	26,04	5,78	7,17
Magnésie.....	3,47	1,39	
	99,44		

Ces résultats sont suffisamment d'accord avec la formule

$$(Cr^2O^3, Al^2O^3), (FeO, MgO).$$

Mais il est à remarquer que l'alumine et la magnésie se trouvent contenues dans la substance en proportions beaucoup moindres qu'on n'aurait pu le penser, d'après la composition du mélange n° 1.

Le mélange n° 2 a donné une matière d'aspect tout à fait semblable au précédent : elle paraît entièrement formée de petits cristaux noirs brillants qu'on reconnaît au microscope comme étant des octaèdres réguliers. L'acide chlorhydrique ne les attaque pas; l'acide sulfurique concentré les attaque, mais très-faiblement. La poussière est noire et non attirable à l'aimant. Les réactions au chalumeau sont celles du fer chromé.

(1) On suppose Cr = 328; Fe = 350; MgO = 250.

Le mélange n° 3, qui ne renferme que de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de fer et de l'acide borique, a donné, après la cuisson, une matière noire cristalline, friable, qui pesait $7^{gr},80$; ce fait prouve que l'acide borique a été à peu près complétement volatilisé. Cette matière n'est point attirable à l'aimant. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique n'enlève que des traces d'oxyde de fer. Au microscope, on reconnaît que la substance est entièrement composée de cristaux octaèdres; mais ils sont tellement petits, qu'on a peine à distinguer nettement leur forme avec un grossissement de 40 à 45 diamètres.

La densité de la matière, soumise à une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique, a été trouvée de 4,97.

Une analyse faite sur $0^{gr},858$ de matière, en la fondant avec 5 grammes de potasse et $1^{gr},50$ de nitre, a donné pour résultat :

Oxyde de chrome	62,8
Peroxyde de fer	40,1
	102,9

et en ramenant le fer à l'état de protoxyde :

		Oxygène.
Sesquioxyde de chrome	62,8	19,65
Protoxyde de fer	36,1	8,01
	98,9	

Cette composition s'éloigne très-notablement de celle qui correspond à la formule

$$Cr^2O^3, FeO,$$

qui donnerait :

Oxyde de chrome	956,0	68,0
Protoxyde de fer	450,0	32,0
	1406,0	100,0

Il est nécessaire d'admettre qu'une portion du fer se

trouve à l'état de peroxyde isomorphe avec le sesquioxyde de chrome. En calculant, d'après cette donnée, les résultats de l'analyse, on trouve pour résultat :

		Oxygène.	
Oxyde vert de chrome.....	62,8	19,65	21,00
Peroxyde de fer.....	4,6	1,35	
Protoxyde de fer...	31,6	7,00	
	99,0		

Le peroxyde de fer se trouve ici en combinaison intime dans les cristaux de fer chromé, et non à l'état de combinaison séparée avec une partie du protoxyde de fer; car la matière est complétement inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré, et ne présente d'ailleurs aucune parcelle attirable à l'aimant.

On voit, par ce qui précède, qu'on peut préparer artificiellement diverses combinaisons qui présentent toutes les caractères minéralogiques et chimiques du fer chromé. La densité seule varie en raison de la composition chimique du produit; elle augmente à mesure qu'il se rapproche davantage de la formule

$$Cr^2O^3, FeO.$$

Le dernier composé que j'ai préparé, celui dont la formule est

$$(Cr^2O^3, Fe^2O^3), FeO,$$

établit la transition entre le fer chromé et le fer oxydulé; tandis que les variétés qui contiennent de l'alumine et de la magnésie montrent le passage entre cette espèce et le spinelle. Ces expériences lèveront, je l'espère, tous les doutes qui pourraient rester encore dans l'esprit des minéralogistes sur la véritable place du fer chromé dans la classification générale des espèces.

J'ai pu préparer d'autres chromites par le procédé qui m'a servi à obtenir le chromite de fer.

Chromite de magnésie.

On obtient aisément cette combinaison en mêlant ensemble :

Oxyde vert de chrome....	4gr,00
Magnésie.....	1,20
Acide borique fondu.....	4,00

Après le passage au four à porcelaine, le mélange était formé de petits cristaux d'un vert sombre, très-peu agrégés et faciles à détacher de la feuille de platine. Le poids de ces cristaux, dans l'expérience précédente, était seulement de 5gr,15; ce qui prouve que l'acide borique a été à peu près complétement volatilisé.

Les cristaux, examinés au microscope, ont la forme d'octaèdres réguliers, parfaitement nets et sans aucune modification.

Ils rayent le verre, mais non le quartz. Quand on traite la matière verte par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on dissout une quantité notable de magnésie, mais point de chrome; un second traitement par l'acide chlorhydrique n'enlève plus rien, et les cristaux qui restent sont complétement inattaquables, même par l'acide sulfurique concentré et bouillant.

La densité des cristaux purifiés a été trouvée de 4,415 à la température de 16 degrés.

Analyse. — 0gr,556 de cristaux purifiés par l'acide chlorhydrique et réduits en poudre impalpable ont été fondus au creuset d'argent, avec 4 grammes de potasse pure et 1gr,50 de nitre. L'analyse a été conduite, du reste, comme dans les cas précédents; en voici les résultats :

Sesquioxyde de chrome ..	80,55
Magnésie.....	20,52
	101,07

Les résultats de l'analyse sont bien d'accord avec la

formule

$$Cr^2 O^3 ; Mg O,$$

qui donnerait :

Oxyde vert de chrome...	956	79,3
Magnésie.....	250	20,7
	1206	100,0

Le chromite de magnésie est un spinelle dont l'alumine est remplacée par le sesquioxyde de chrome. Sa forme et sa composition le rapprochent également du fer chromé, et apportent une preuve de plus à l'appui de la formule que nous avons admise pour cette espèce.

Le chromite de magnésie n'a point encore été rencontré dans le règne minéral, mais il me paraît bien probable qu'on arrivera à en constater l'existence. On sait, en effet, que le fer chromé se trouve presque toujours en veines et en nids, dans des roches de serpentine ou de stéatite, qui sont très-riches en magnésie. On sait, de plus, que la serpentine contient une quantité notable d'oxyde de chrome, et il est fort possible que le chrome y existe à l'état de chromite de magnésie. On pourrait confondre, à l'aspect, le chromite de magnésie avec le spinelle vert; mais la dureté de ce dernier minéral est beaucoup plus considérable, et sa pesanteur spécifique beaucoup plus faible que celles du chromite de magnésie.

Chromite de manganèse.

En chauffant ensemble :

Oxyde vert de chrome.....	3gr,00
Protoxyde de manganèse.....	1,60
Acide borique fondu.....	5,00

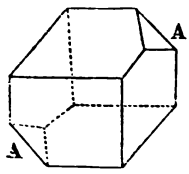
j'ai obtenu une masse noire, cristalline, ressemblant complétement au fer chromé, et dans laquelle on distingue, au microscope, un amas de petits octaèdres réguliers. Je ne les ai pas encore examinés de plus près, mais ils sont très-

probablement les analogues du chromite de fer et du chromite de magnésie.

En chauffant ensemble :

	gr
Oxyde de chrome.....	4,00
Carbonate de chaux.....	3,00
Acide borique fondu.. .	5,00

on obtient une masse fondue, d'un vert sombre, qui raye fortement le quartz et nettement la topaze. Cette masse, traitée par l'acide nitrique étendu, se désagrége complétement, et donne un sable cristallin. La liqueur contient de l'acide borique et de la chaux, sans trace de chrome. Les cristaux, inattaqués par l'acide nitrique, sont d'un vert très-foncé. Examinés au microscope, ils apparaissent presque comme des cubes; mais une troncature triangulaire équilatérale A, A, qui n'existe que sur deux angles solides opposés, montre qu'ils appartiennent au système rhomboédrique.



Leur poussière est d'un beau vert; leur densité 5,215 est identique à celle de l'oxyde de chrome préparé par M. Vöhler, par la décomposition de l'acide chlorochromique. Enfin, traités par le nitre et la potasse, au creuset d'argent, ils donnent une masse jaune, entièrement soluble dans l'eau; ces cristaux sont donc de l'oxyde de chrome qui se présente sous une des formes du corindon (1), le rhomboèdre basé.

L'oxyde de chrome a cristallisé au milieu de la masse fondue du borate de chaux, sans agir sur lui, circonstance qui distingue nettement les résultats de l'expérience précé-

(1) On sait que l'angle du rhomboèdre du corindon est très-voisin de l'angle droit (86° 5').

dente de ceux donnés par les oxydes de fer, de manganèse et la magnésie.

Les nombreux exemples qui précèdent, montrent qu'il est facile d'obtenir, par l'emploi de l'acide borique comme dissolvant, les nombreux minéraux qui appartiennent au groupe des spinelles. On a vu même que cette méthode permettait de compléter, dès à présent, cette famille naturelle, en y adjoignant divers composés artificiels, que leur forme et leurs caractères physiques et chimiques en rapprochent complétement. C'est ainsi que j'ai pu grouper autour du spinelle magnésien, les aluminates de fer, de manganèse, de cobalt, de chaux, de baryte, et rapprocher du fer chromé les chromites de magnésie et de manganèse. Il y a tout lieu de penser qu'on trouvera quelque jour, dans le règne minéral, quelques-uns de ces composés.

D'autres expériences, que je n'ai pu terminer encore, montrent clairement que l'emploi de l'acide borique permettra de préparer plusieurs silicates parmi ceux qui sont infusibles à la température de nos fourneaux. Les seuls résultats un peu nets que j'aie à signaler en ce moment concernent l'émeraude et le péridot.

Émeraude.

On a fondu sur une feuille de platine :

		gr
1°.	Émeraude de l'Oural porphyrisée....	2,27
	Acide borique fondu.....	1,25
2°.	Émeraude porphyrisée.....	5,00
	Acide borique fondu.....	2,00
	Oxyde de chrome.....	0,05

Le premier mélange a donné une masse pierreuse, bien fondue, dont la surface supérieure présentait un très-grand nombre de petits hexagones réguliers. Le centre seul du

morceau ne présentait pas à la surface cette texture cristalline.

Le second mélange a fourni une masse d'un beau vert, boursouflée, et présentant dans les cavités des apparences de cristaux semblables à celles qu'on observe à la surface de l'essai n° 1. Les hexagones réguliers sont parfaitement reconnaissables au microscope, et même à l'aide d'une forte loupe.

La perte en poids a été de 1gr,040 dans la cuisson; ce qui montre que près de la moitié de l'acide borique a été volatilisée.

Péridot.

On sait que le péridot est essentiellement formé de silice et de magnésie, unies en proportions telles, que les deux corps renferment dans la combinaison chacun la même quantité d'oxygène. Mais on ne connaît jusqu'à présent aucun cristal de péridot exempt de fer; le protoxyde de fer entre dans la composition du minéral comme élément isomorphe de la magnésie.

Qnand le péridot ne contient que 8 à 10 pour 100 d'oxyde de fer, il est infusible au chalumeau; mais on trouve souvent dans les scories de forges des cristaux isomorphes avec le péridot, et qui sont essentiellement formés de silicate de protoxyde de fer Si O, Fe O, espèce très-fusible et qu'il est facile de reproduire en fondant de la silice et de l'oxyde de fer en proportions convenables; mais l'infusibilité du silicate de magnésie ne permet pas d'employer le même procédé pour reproduire la combinaison.

On y parvient au contraire aisément en se servant d'acide borique. Voici les proportions que j'ai employées :

	gr
Silice	2,00
Magnésie	2,50
Peroxyde de fer	0,30
Acide borique fondu	4,00
Acide tartrique	0,30

Le mélange a été passé au four dans les mêmes conditions que tous les précédents. On a trouvé après la cuisson, au centre de la feuille de platine, une masse de cristaux transparents et d'un jaune verdâtre, groupés les uns à côté des autres en un seul faisceau. Ces cristaux ont la forme de longs prismes à six faces dont la base est remplacée par un biseau. Ils rayent le verre, mais non le quartz; leur poussière s'attaque aisément par l'acide chlorhydrique avec dépôt de silice. La dissolution, évaporée à siccité et traitée par l'alcool absolu, n'a pas donné de traces d'acide borique. Ils sont complétement infusibles au chalumeau.

Tous ces caractères appartiennent au péridot: ajoutons-y que les proportions respectives de silice, de magnésie et d'oxyde de fer qui ont été introduites dans le mélange, sont très-exactement celles qui constitueraient la combinaison $Si\,O$, $(Mg\,O, Fe\,O)$; et comme nous n'avons pas trouvé d'acide borique dans les essais chimiques faits sur les cristaux, il y a tout lieu de penser qu'ils présentent la composition du péridot. Il me reste à établir l'identité de forme de ces cristaux avec les cristaux naturels, et à en faire l'analyse complète; le temps m'a manqué jusqu'à présent pour terminer cette recherche (1).

Quoi qu'il en soit, on voit clairement, par les deux exemples que je viens de citer, que l'emploi de l'acide borique comme dissolvant peut être également appliqué à la production de silicates cristallisés, infusibles à la température de nos fourneaux. Il y aura sans doute quelques études à faire, quelques tâtonnements, avant d'arriver, dans chaque cas, à obtenir des cristaux nets. La proportion la plus convenable pour le dissolvant, l'emploi d'un excès de silice ou d'un excès de l'une ou de l'autre des bases qui doivent entrer dans la combinaison, sont autant de condi-

(1) Depuis que ce Mémoire a été rédigé, j'ai préparé par la même méthode un péridot sans oxyde de fer $Si\,O$, $Mg\,O$ en cristaux limpides, parfaitement terminés et identiques avec les cristaux naturels.

tions à déterminer. On sait que certains sels ne cristallisent pas facilement dans l'eau pure; les uns ne donnent des cristaux qu'en présence d'un excès d'acide, les autres qu'en présence d'un excès de base. Il y a tout lieu de croire que des effets analogues se produiront avec l'acide borique comme dissolvant dans les évaporations faites à des températures très-élevées. J'ai, pour vérifier ce fait, tenté quelques essais avec le borax comme dissolvant.

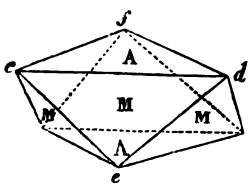
Corindon.

Le seul résultat dû à l'emploi du borax que je puisse citer en ce moment est relatif à la cristallisation de l'alumine. On sait que l'alumine cristallisée constitue le corindon, le plus dur de tous les minéraux après le diamant. M. Gaudin a déjà obtenu une matière ayant la dureté du corindon en faisant fondre l'alumine au jet de la flamme produite par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. La méthode que j'ai employée est essentiellement différente de celle de M. Gaudin; elle n'exige qu'une température équivalente à celle qu'on développe très-facilement dans les grande appareils métallurgiques.

J'ai essayé d'abord de faire cristalliser l'alumine en employant de l'acide borique et opérant de la même manière quedans les expériences précédentes. L'alumine est toujours restée pulvérulente, et le poids du résidu prouvait que la totalité de l'acide s'était volatilisée pendant l'expérience, même quand on employait 3 à 4 parties d'acide borique fondu pour 1 partie d'alumine seulement. L'affinité des deux corps paraît insuffisante pour retenir l'acide borique jusqu'à la température où l'alumine pourrait cristalliser au sein de la masse fondue.

J'ai employé alors un dissolvant un peu plus fixe que l'acide borique, le borax. Après quelques essais infructueux où la proportion de borax avait été évidemment trop faible pour faire entrer la matière en fusion complète, j'ai été

conduit à employer 4 parties de borax fondu, réduit en poudre, pour 1 partie d'alumine. Le mélange auquel j'ai ajouté $\frac{1}{100}$ du poids de l'alumine, en oxyde de chrome, a été placé sur une feuille de platine dans un vase ouvert, et exposé devant un des alandiers du four à porcelaine. Le produit de cette opération, que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie, présente un grand nombre de petits cristaux transparents, et d'un beau rouge de rubis, disséminés au milieu d'une masse vitreuse. Cette matière raye nettement la topaze; sa dureté est donc comparable à celle du corindon. On peut isoler les cristaux de la matière vitreuse dans laquelle ils sont disséminés, en la laissant en digestion à 70 ou 80 degrés, dans de l'acide chlorhydrique étendu. On dissout ainsi de l'acide borique, de la soude et de l'alumine. Les petits cristaux rouges se séparent; ils sont complétement inattaquables par tous les acides. Mais les plus nets sont ceux qui restent adhérents à la feuille de platine. On aperçoit distinctement leur forme au microscope, avec un grossissement de 40 à 45 diamètres : la plupart d'entre eux présentent le rhomboèdre basé, qui est, comme on sait, une des formes sous lesquelles on trouve la télésie. On voit distinctement la face de troncature A, qui est un triangle équilatéral, et les faces M du rhomboèdre, coupées par moitié, et se réduisant à un triangle *cde* presque rectangle en *e*; mais on reconnaît pourtant que l'angle *ced* est plus petit qu'un angle droit. Dans la télésie, cet angle plan est de 85° 47′ 40″.



Sur plusieurs des cristaux, on aperçoit sur chacun des angles *c*, *f*, *d*, l'indication de deux petites facettes, dont le

prolongement constituerait un des dodécaèdres à triangles isocèles de la télésie. La face A présente, dans ce cas, un polygone à neuf côtés; mais les côtés de la face de troncature *cdf* restent toujours plus développés que les six autres.

Ces caractères cristallographiques identifient complétement les cristaux dont il s'agit avec le corindon hyalin des minéralogistes.

Les faits que je viens de signaler dans ce Mémoire ont montré l'application, à un grand nombre d'exemples, de la méthode de cristallisation fondée sur l'emploi d'un dissolvant volatil à de hautes températures. Mais le sujet n'est encore qu'effleuré et comporte une longue série de recherches. J'ai l'espoir que cette méthode enrichira la chimie de la voie sèche d'un grand nombre de nouvelles combinaisons. Les expériences déjà exécutées permettent de classer définitivement au nombre des produits chimiques une grande quantité de minéraux, dont plusieurs sont des pierres rares et précieuses. Elles établissent un lien de plus entre deux sciences, la chimie et la minéralogie, dont les points de contact sont déjà si nombreux. Elles ne seront pas inutiles, je l'espère du moins, pour éclairer le géologue dans l'appréciation des causes qui ont présidé à la formation de telle ou telle espèce minérale. En montrant, en effet, que ces espèces complétement infusibles à la température de nos fourneaux, ont pu cristalliser, à la faveur d'un dissolvant, à des températures de beaucoup inférieures à celle de leur fusion, on peut rendre raison de leur présence dans beaucoup de roches où elles sont associées à des espèces d'une fusibilité bien différente. Je ne prétends nullement que l'acide borique ou les borates aient été, dans tous les cas, le véhicule naturel qui a servi à opérer la cristallisation de ces espèces; mais je ne puis m'empêcher pourtant de faire remarquer qu'il existe des

localités où l'acide borique se dégage du sein de la terre, entraîné par des courants de gaz et de vapeur d'eau portés à de hautes températures. Chacun connaît les lagoni de la Toscane qui fournissent annuellement au commerce plus de 500 000 kilogrammes d'acide borique. Ces dégagements d'acide borique sont en liaison évidente avec les phénomènes volcaniques. L'intérieur du cratère du Vulcano a fourni même de l'acide borique cristallisé. Des lacs contenant du borax en dissolution existent sur la terre en un grand nombre de points, et tout porte à croire que l'acide borique y a été amené par des causes plus ou moins analogues à celles qui donnent naissance aux *suffioni* de la Toscane. Il ne faut pas beaucoup de hardiesse d'esprit, assurément, pour comparer ces grands phénomènes naturels à ce qui se passe dans les expériences que j'ai décrites, et pour arriver à admettre que le dégagement continu de l'acide borique, sous l'influence d'un courant de gaz et de vapeur d'eau, est accompagné de la formation, dans l'intérieur de la terre, d'espèces minérales cristallisées que des soulèvements du sol amèneront peut-être un jour près de la surface. Je n'insisterai pas davantage sur ce point de vue, qui était, du reste, une conséquence toute naturelle des résultats de mon travail.

Je terminerai ce Mémoire en examinant s'il est permis d'espérer qu'on arriverait à reproduire les pierres fines dont je me suis occupé, comme le spinelle, la cymophane, le corindon, sous un volume assez notable pour qu'on puisse en tirer parti. Je ferai remarquer que toutes mes expériences ont été faites dans le four à porcelaine, appareil dont on élève lentement la température jusqu'au blanc naissant, en arrêtant le feu au moment précis où la température a atteint une certaine limite. L'évaporation de l'acide borique ne peut guère avoir lieu que pendant les cinq à six dernières heures de cuisson; aussi n'ai-je pu opérer, dans toutes mes expériences, que sur quelques grammes de

mélange. Il y a lieu de penser qu'en employant une masse plus considérable de matières, et en effectuant l'évaporation du dissolvant dans un appareil entretenu pendant longtemps à une haute température, comme les fours à réchauffer le fer par exemple, on arriverait à produire des cristaux plus volumineux : cette prévision est conforme à toutes les analogies. L'expérience sera facile et fort peu dispendieuse; mais l'occasion de l'exécuter ne s'est pas présentée jusqu'à présent pour moi, et les résultats, quels qu'ils soient, n'ajouteraient rien à l'intérêt théorique qui peut s'attacher à ce travail.

VIII.

Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. (Deuxième Mémoire.)

J'ai eu l'honneur de présenter, il y a trois ans environ, à l'Académie, l'exposé d'une nouvelle méthode de cristallisation par la voie sèche, qui m'a permis de reproduire, à l'état de cristaux parfaits, un certain nombre de combinaisons chimiques infusibles à la température de nos fourneaux, qu'on rencontre dans le règne minéral, et dont plusieurs sont des pierres rares et précieuses. Les cristaux obtenus étaient petits à la vérité, mais très-nets, et présentaient tous les caractères tirés de la forme, de la dureté, de la densité, de la composition chimique, de l'action sur la lumière polarisée qu'on observe dans les espèces minérales analogues. Les résultats que je soumets aujourd'hui viennent compléter et étendre ceux déduits de mon précédent travail; en modifiant les conditions de l'expérience, j'ai

obtenu des cristaux, sinon plus nets, du moins bien plus volumineux que les premiers. J'ai étendu et varié les expériences sur l'emploi des divers dissolvants de la voie sèche, et j'ai pu préparer ainsi quelques nouvelles combinaisons cristallisées analogues à des espèces minérales connues, et qui me paraissent fournir des types auxquels on doit rapporter la composition de ces espèces.

On me permettra de rappeler ici, en quelques mots, le principe de la méthode qui m'a servi pour obtenir ces combinaisons.

Les chimistes obtiennent beaucoup de combinaisons cristallisées, en dissolvant dans l'eau, l'alcool ou d'autres liquides appropriés, les éléments de ces combinaisons, et en soumettant le tout à l'évaporation spontanée. Quand la liqueur est saturée, le corps dissous se sépare à l'état de cristaux, qui tantôt renferment, tantôt ne renferment pas en combinaison une certaine proportion définie du dissolvant au milieu duquel ils se sont formés. Or, nous connaissons des corps qui sont volatils à de très-hautes températures, et qui cependant, à un degré de chaleur un peu moindre, sont des dissolvants énergiques pour la plupart des oxydes métalliques infusibles à ces températures. L'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, certains phosphates alcalins sont dans ce cas. Il était naturel de penser qu'en abandonnant à l'évaporation, à une haute température, une dissolution de certains oxydes dans un de ces corps vitreux, on parviendrait à obtenir des combinaisons cristallisées. L'expérience a complétement vérifié cette prévision.

Dans mes premiers essais, je me suis principalement servi d'acide borique comme dissolvant. Les expériences ont été faites à la chaleur des fours à porcelaine de Sèvres. Les conditions étaient loin d'être favorables pour obtenir des cristaux un peu volumineux. On sait, en effet, que la cuisson de la porcelaine se fait dans ces fours, en élevant

lentement leur température jusqu'à la chaleur blanche, et qu'on arrête le feu, quand on a atteint cette limite, après vingt-quatre ou trente heures à partir du commencement de la cuisson. L'évaporation de l'acide borique ne pouvait donc avoir lieu que pendant les cinq ou six dernières heures de feu, et à des températures variant d'une manière progressive. La quantité de matière sur laquelle on pouvait opérer était forcément limitée par cette circonstance, et l'on conçoit qu'il n'ait pas été possible d'obtenir des cristaux plus volumineux que ceux qui ont été présentés à cette époque à l'Académie. Je faisais remarquer, à la fin de mon Mémoire, que l'emploi d'un four à feu continu et à température suffisamment élevée, permettrait très-probablement d'obtenir les mêmes cristaux avec des dimensions bien plus considérables, et, par conséquent, de faire des applications industrielles de cette méthode de cristallisation.

Un de nos industriels les plus distingués, M. Bapterosses, fabricant de boutons en pâte céramique à Paris, a bien voulu mettre à ma disposition les fours à feu continu dont il se sert pour la cuisson de ses boutons. Les moufles dans lesquels s'opère cette cuisson sont constamment chauffés à la chaleur du blanc naissant. Cette température est peut-être inférieure à celle à laquelle on arrive dans les fours à porcelaine, mais l'expérience a prouvé qu'elle était parfaitement suffisante pour le but que je me proposais.

Les résultats dont j'ai maintenant à rendre compte à l'Académie, ont été obtenus, soit dans les fours à porcelaine de Sèvres, soit dans les fours de M. Bapterosses. J'exposerai d'abord ceux qui concernent les minéraux de la nombreuse famille des spinelles.

Spinelle magnésien, ou aluminate de magnésie.

J'ai obtenu, en 1847, le spinelle magnésien en cristaux bien nets, présentant l'octaèdre régulier ou l'octaèdre tronqué sur toutes ses arêtes, l'octaèdre émarginé de Haüy.

Les cristaux que j'ai présentés étaient colorés en rose par l'oxyde de chrome, comme le rubis spinelle de la nature; d'autres étaient incolores quand ils étaient obtenus avec l'alumine et la magnésie seulement. Une petite quantité d'oxyde de cobalt a donné des octaèdres d'un très-beau bleu. L'addition de l'oxyde de fer a donné des octaèdres semblables au pléonaste (page 127).

J'ai répété les expériences dans un des moufles de M. Bapterosses, en opérant sur une plus grande quantité de matière. J'ai employé, dans une des expériences, jusqu'à 500 grammes de mélange d'alumine, de magnésie, de chromate de potasse et d'acide borique, et la capsule qui le renfermait est restée dans le four pendant huit jours consécutifs (1).

Les cristaux de spinelle qui ont été obtenus sont parfaitement reconnaissables à l'œil nu. Ils sont sous la forme d'octaèdres tronqués sur les douze arêtes; quelques-uns ont jusqu'à 3 et 4 millimètres de côté. Ceux qui se sont formés les premiers sur le fond de la capsule sont très-fortement colorés. Les derniers obtenus, qui sont les plus volumineux, ne présentent plus qu'une très-légère teinte rosée; quelques-uns même sont complétement incolores, ce qui prouve que la matière colorante, l'oxyde de chrome, s'est concentrée dans les premiers produits de la cristallisation. Ils sont généralement transparents, et leurs faces possèdent un très-grand éclat.

J'ai pu déterminer facilement, avec le goniomètre à réflexion, les angles d'un des cristaux obtenus qui se présentait sous la forme de l'octaèdre émarginé. Voici les nombres obtenus, mis en regard des angles déduits du calcul :

	Observation.	Calcul.
P sur C =	144°.50′	144°.44′. 8″
P sur P =	109 .30	109 .28 .16

(1) Les produits de cette expérience ont été mis sous les yeux de l'Académie.

Les autres caractères minéralogiques sont identiques à ceux du spinelle magnésien naturel. Je n'ai rien à ajouter à cet égard aux indications de mon premier Mémoire.

Les résultats obtenus dans les moufles de M. Bapterosses ne me laissent aucun doute sur la possibilité de fabriquer industriellement le rubis spinelle.

Spinelle zincifère ou gahnite.

Cette espèce n'avait pas été préparée par moi dans mon premier travail. L'atmosphère des fours à porcelaine étant toujours réductive notablement, le zinc était volatilisé en grande partie pendant la cuisson, et les résultats de l'expérience ne présentaient rien de satisfaisant. J'ai été plus heureux dans les essais que j'ai faits dans les moufles de M. Bapterosses.

Dans une première expérience, j'ai employé les proportions suivantes, qui correspondent, à peu près, à 1 équivalent de chacun des deux oxydes :

	gr
Alumine	6,00
Oxyde de zinc	5,00
Acide borique fondu	6,00

La matière est restée dans le moufle pendant dix-huit heures; elle s'était transformée en un amas de petits octaèdres réguliers, transparents et incolores. Ils rayent le quartz sans difficulté. Ils ont été purifiés en les laissant en digestion avec de l'acide chlorhydrique, qu'on a renouvelé tant qu'il a dissous quelque chose.

La densité des cristaux a été trouvée égale à 4,58 à la température de 10°,5.

Leur analyse a été faite au moyen du bisulfate de potasse. On a séparé l'alumine de l'oxyde de zinc par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acétique. On a obtenu :

Alumine	55,9
Oxyde de zinc	44,1
	100,0

résultats qui correspondent exactement à ceux que fournit le calcul de la formule

$$Al^2 O^3, Zn O.$$

Dans une seconde préparation, j'ai opéré sur des masses plus considérables, et j'ai cherché à déterminer si le spinelle zincifère se colorerait par l'oxyde de chrome de la même manière que le spinelle magnésien.

J'ai employé les proportions suivantes :

	gr
Alumine.....	25,00
Oxyde de zinc.....	30,00
Acide borique fondu.....	35,00
Bichromate de potasse.....	1,00

La capsule est restée dans le moufle pendant cinq jours; une partie de la matière était encore liquide au bout de ce temps. On a mis la capsule de platine en digestion dans l'acide chlorhydrique faible pour dissoudre les borates en excès. Au bout de quelques jours, on a vu apparaître des cristaux transparents d'une magnifique couleur de rubis, qui présentent, comme le spinelle magnésien, la forme de l'octaèdre émarginé. Leur forme est parfaitement déterminable à l'œil nu; quelques-uns ont de 2 à 3 millimètres de côté.

L'oxyde de zinc est très-notablement en excès dans le mélange qui a été fait pour cette seconde expérience. Il en résulte la formation d'un borate de zinc fusible, qui sert, pour ainsi dire, d'eau mère pendant la cristallisation, et facilite le développement des cristaux. Cette expérience prouve que le spinelle à base d'oxyde de zinc peut se colorer en rouge par l'oxyde de chrome, tout aussi bien que l'aluminate de magnésie. Il m'a paru même que la teinte des cristaux à base d'oxyde de zinc était plus riche, moins violacée que celle des rubis magnésiens.

L'aluminate de zinc n'a point encore été rencontré dans la nature à l'état de pureté. Le minéral connu sous le nom de *spinelle zincifère* ou *gahnite*, et qui se présente sous forme d'octaèdres réguliers colorés en brun ou en vert foncé, renferme toujours plusieurs centièmes d'oxyde de fer, auxquels il doit sa couleur et son opacité. Sa densité varie, suivant M. Beudant, entre 4,23 et 4,70.

Si l'on compare les propriétés des cristaux naturels que l'on désigne sous le nom de *gahnite*, avec celles de l'aluminate de zinc obtenu artificiellement, on y trouvera, je pense, la preuve des services que la synthèse chimique peut rendre à la minéralogie, en lui fournissant les types des espèces auxquels les corps naturels analogues devront être rapportés. Nous reviendrons sur ce sujet à la fin de ce Mémoire.

On peut facilement s'assurer que le volume atomique de l'aluminate de zinc est le même que celui de l'aluminate de magnésie. Celui-ci a pour densité 3,542. Son poids atomique est 892.

Le rapport de 892 : 3,542 = 252. Pour l'aluminate de zinc, on a le rapport de 1148 : 4,58 = 251. Les volumes atomiques des deux composés peuvent donc être considérés comme à peu près identiques.

Aluminate de cadmium.

J'ai essayé de préparer, avec l'alumine et l'oxyde de cadmium, une combinaison analogue au spinelle zincifère.

On a placé dans une capsule de platine :

	gr
Alumine.....	7,5
Oxyde de cadmium.....	15,0
Acide borique fondu.....	12,5

Le mélange a parfaitement fondu à la température des moufles à cuire les boutons. Au bout de trois jours, la cap-

sule a été retirée. Elle était recouverte de cristaux transparents et incolores, assez durs pour rayer le quartz, possédant un très-grand éclat, et affectant la forme de prismes rectangulaires de 6 à 10 millimètres de longueur; malheureusement ils n'étaient pas déterminés avec toute la netteté désirable. Leur densité est égale à 3,00. Ces cristaux ne renferment que de l'alumine et de l'acide borique. Tout l'oxyde de cadmium s'est volatilisé avec la majeure partie de l'acide borique. Les mêmes cristaux se produisent dans un grand nombre de circonstances. Nous reviendrons sur leurs propriétés et leur composition quand nous parlerons de la cristallisation de l'alumine.

Cymophane.

Quand on expose à une haute température, dans un vase ouvert, un mélange en proportions convenables d'alumine, de glucine et d'acide borique, on peut obtenir, ainsi que je l'ai précédemment démontré (page 135), de petits cristaux qui présentent la forme, la dureté, la densité de la cymophane naturelle. Les cristaux obtenus dans les premières expériences n'étaient visibles qu'au microscope, et leurs angles n'avaient pu être mesurés. La ténuité de ces cristaux était due principalement à ce que le borate d'alumine et de glucine n'avait qu'une liquidité fort imparfaite à la température à laquelle la cristallisation pouvait s'opérer. En employant des proportions d'alumine et de glucine différentes de celles qui correspondent à un équivalent de chacune des bases, les résultats obtenus n'ont pas été plus satisfaisants.

J'ai pensé qu'on obtiendrait une cristallisation plus nette en introduisant dans les matières à fondre une certaine proportion d'une base qui ne se combine pas à l'alumine, et qui forme, avec l'acide borique, un borate fusible et indécomposable à la chaleur blanche. J'ai employé, dans ce but, de la chaux. Le mélange à fondre a été composé dans les

proportions suivantes :

	gr
Alumine	12,00
Glucine..	3,50
Carbonate de chaux.....	10,00
Acide borique fondu.....	14,00

Les matières ont été placées dans une capsule de platine, et introduites dans un moufle à cuire les boutons; elles y sont restées pendant sept jours consécutifs. La matière, mise en digestion dans l'acide nitrique, s'est désagrégée, et il s'en est séparé deux espèces de cristaux : les uns, en fibres soyeuses très-allongées, paraissent identiques à l'alumine boratée BoO^3, $3(Al^2O^3)$, dont il sera question plus loin; les autres, bien plus volumineux, et qu'il est facile d'isoler par le triage de l'alumine boratée, sont de la cymophane dans un état parfait de pureté.

Ces cristaux, dont quelques-uns ont 5 à 6 millimètres de longueur, sont transparents, et présentent une très-légère teinte verdâtre : ils rayent aisément la topaze. Leur densité a été trouvée à 12 degrés égale à 3,759.

D'après M. Beudant, la densité de la cymophane varie entre 3,65 et 3,8. M. Awdejew a trouvé 3,734 pour la densité de la cymophane du Brésil. La densité des petits cristaux que j'avais préparés en 1847, avait été trouvée égale à 3,727.

L'examen des formes identifie complétement les cristaux obtenus avec la cymophane naturelle.

On sait que la cymophane a pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit, sous l'angle d'environ 120 degrés. La plupart des cristaux naturels présentent une face g_1 parallèle à la petite diagonale de la base du prisme, et suivant laquelle les cristaux sont très-allongés. Il existe un clivage suivant la base P du prisme, et un autre suivant la face g_1, indiquée sur la base du prisme par des stries parallèles à la petite diagonale de la base (page 137).

Les cristaux artificiels de cymophane sont simples ou groupés.

Les cristaux simples présentent, comme les cristaux naturels, le prisme à six faces, très-allongé suivant la face g_1, les deux faces m, m du prisme primitif, et les modifications $e\frac{1}{2}$ à l'intersection de la face g_1 avec la base. Voici les angles que j'ai obtenus au goniomètre; j'ai mis en regard les angles correspondants obtenus par M. Descloizeaux dans son travail sur la cymophane (1) :

	Cristaux artificiels.	Cristaux naturels. (Descloizeaux.)
	°	°
m sur m	120 0	120
g_1 sur m	120. 0	120
g_1 sur P	90. 0	90
$e\frac{1}{2}$ sur P	154.55	155

On reconnaît très-nettement sur ces cristaux la trace d'un clivage parallèle à la base P du prisme.

Les cristaux groupés présentent généralement la macle en forme de cœur qui est si fréquente parmi les cristaux naturels. On sait que dans cette macle les deux faces verticales g_1, g'_1 des deux cristaux adjacents sont inclinées l'une sur l'autre de 60° 9′. Ces macles sont celles qu'on observe sur les cristaux du Brésil et de Haddam. On trouve aussi dans les cristaux artificiels des macles formées de trois cristaux groupés sous l'angle de 60 degrés, et qui sont analogues aux macles que présentent les cristaux de l'Oural.

Les cristaux artificiels présentent donc non-seulement les mêmes angles et la même forme primitive que les cristaux naturels, mais encore le *facies* ordinaire et les principaux accidents de la cristallisation de ceux-ci.

Les cristaux artificiels de cymophane agissent très-énergiquement sur la lumière polarisée. On s'en assure aisément avec l'appareil de Noremberg.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XIII, page 329.

J'ai cherché à reconnaître, dans une autre expérience, si l'addition du chrome, comme matière colorante, donnerait aux produits la couleur verte des cristaux de l'Oural, ou la couleur rouge que prennent, par cette addition, le spinelle magnésien et la gahnite, qui cristallisent en octaèdres réguliers, mais qui ont une formule analogue à celle de la cymophane. J'ai ajouté au mélange 1 pour 100 de bichromate de potasse, et j'ai conduit la cristallisation comme à l'ordinaire. Les cristaux obtenus ont la même forme que les cristaux incolores; ils sont seulement moins volumineux, quoique aisément déterminables à la loupe. Ils sont transparents, et d'un vert un peu sombre. Cette coloration verte fait place au violet-rouge, soit par réflexion, soit par transmission, quand on examine les cristaux à la lumière artificielle.

La cymophane naturelle est presque toujours en cristaux roulés et arrondis; aussi n'est-ce que depuis peu de temps qu'on a pu en déterminer avec exactitude la forme cristalline. On pourra maintenant préparer aisément cette espèce bien cristallisée, et dans des dimensions assez notables pour qu'elle puisse figurer dans les cabinets de minéralogie.

Chromites.

On n'a trouvé jusqu'à présent dans la nature qu'une seule combinaison de l'oxyde de chrome avec les bases; c'est le fer chromé des minéralogistes, qui cristallise en octaèdres réguliers. Il renferme, outre les oxydes de fer et de chrome, des quantités notables d'alumine et de magnésie. M. Abich a montré qu'on pouvait rapprocher ce minéral des spinelles, en groupant ensemble l'alumine et le sesquioxyde de chrome, d'une part, et, de l'autre, le fer à l'état de protoxyde et la magnésie.

Cette assimilation n'était pas admise généralement par les minéralogistes. J'ai cherché, dans mon précédent travail (page 142), à préparer directement du fer chromé cristallisé, et j'ai réussi à en obtenir trois variétés différentes, cristal-

lisées toutes les trois en octaèdres réguliers, et présentant tous les caractères distinctifs de l'espèce naturelle. J'ai préparé, en outre, le chromite de magnésie $Cr^2 O^3$, $Mg O$, également en octaèdres réguliers (page 148).

Chromite de manganèse. — J'ai indiqué, dans mon précédent Mémoire, la préparation du chromite de manganèse : on le prépare avec l'oxyde de chrome, l'oxyde de manganèse et l'acide borique, chauffés ensemble sur du platine, dans le four à porcelaine. La matière d'un noir foncé que l'on obtient présente, au microscope, un grand nombre d'octaèdres réguliers. Le temps ne m'avait pas permis de séparer et d'analyser les cristaux.

On isole facilement les cristaux octaèdres en traitant la matière par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, tant que cet acide dissout quelque chose. Le résidu insoluble comprend la matière cristalline, formée tout entière d'octaèdres réguliers d'un gris de fer demi-métallique. Leur densité est de 4,87 ; leur dureté est assez forte pour rayer le quartz : leur poussière est brune. Ils sont complétement inattaquables par les acides.

J'ai analysé cette matière en la traitant au creuset d'argent par la potasse et le nitre, qui l'attaquent très-aisément. On a repris par l'eau : la liqueur a été laissée quelque temps à l'air, et l'on y a ajouté quelques gouttes d'alcool pour précipiter tout le manganèse. Celui-ci a été redissous et précipité de nouveau par la potasse ; il a été dosé à l'état de protoxyde. Quant à la liqueur qui renfermait le chromate, je l'ai fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique, auquel on a ajouté un peu d'alcool, puis l'oxyde de chrome a été précipité par l'ammoniaque. J'ai obtenu, en considérant le manganèse comme étant à l'état de protoxyde :

Sesquioxyde de chrome ..	69,1
Protoxyde de manganèse..	31,3
	100,4

La composition du chromite de manganèse peut donc être représentée aussi par la formule

$$(Cr^2O^3, MnO),$$

qui donnerait :

Cr^2O^3.....	956	68,2
MnO.....	446	31,8
	1402	100,0

Chromite de zinc. — Le chromite de zinc ne peut pas être obtenu dans le four à porcelaine à cause de l'action qu'exercent sur l'oxyde de zinc les gaz réducteurs de l'atmosphère du four. Je l'ai préparé en plaçant dans un des moufles du four à boutons le mélange suivant, renfermé dans une capsule de platine à fond plat :

	gr
Oxyde de chrome vert.....	20,00
Oxyde de zinc,..	35,00
Acide borique fondu.....	40,00

La capsule est restée cinq jours dans le moufle; elle renfermait une matière criblée de cavités, dans lesquelles on distinguait à la loupe de très-petits cristaux. En la traitant par l'acide chlorhydrique, elle se désagrége. Il se dissout beaucoup de borate de zinc, et il se sépare un sable cristallin complétement inattaquable par les acides. C'est le chromite de zinc.

Le chromite de zinc, examiné au microscope, se présente sous forme d'octaèdres réguliers très-brillants. Leur couleur est d'un vert noir; leur dureté est suffisante pour qu'ils rayent le quartz. Ils donnent au chalumeau, avec la soude la réaction du zinc.

Sa densité a été trouvée égale à 5,309 à la température 11 degrés.

Le chromite de zinc ne s'attaque qu'incomplétement avec une très-grande difficulté par le bisulfate de potasse.

J'ai analysé en le fondant avec du nitre et de la potasse au creuset d'argent. J'ai repris par l'eau bouillante, qui a laissé, sans la dissoudre, la presque totalité de l'oxyde de zinc. Pour séparer ce qui restait de zinc dans la liqueur alcaline, je l'ai sursaturée par un courant d'acide carbonique, et évaporée ensuite à siccité. En reprenant par l'eau, on a dissous le chromate de potasse et laissé le carbonate de zinc. L'oxyde de zinc, lavé et calciné, a été pesé, puis traité par l'acide chlorhydrique, afin de rechercher si la matière analysée avait été complétement attaquée par la potasse. Tout s'est dissous, et la liqueur ne contenait pas de traces de chrome.

La liqueur alcaline qui contenait le chrome à l'état de chromate a été traitée comme je l'ai indiqué pour l'analyse du chromite de manganèse. J'ai obtenu les nombres suivants :

Sesquioxyde de chrome.....	65,8
Oxyde de zinc.....	34,4
	100,0

La formule

$$Cr^2 O^3, Zn O$$

donne :

$Cr^2 O^3$.....	956	65,4
$Zn O$.....	506	34,6
	1462	100,0

résultats qui se confondent avec ceux donnés par l'analyse directe.

Le volume atomique du chromite de zinc est représenté par le nombre 275.

Celui du chromite de magnésie, décrit dans mon précédent travail, est égal à 273.

Celui du chromite de manganèse est égal à 287.

Celui du chromite de fer (fer chromé) artificiel, dont la densité était de 4,97, est égal à 283.

On voit que les volumes atomiques de ces différents chromites sont très-voisins les uns des autres. Il y a presque identité entre les volumes atomiques des chromites de zinc et de magnésie, d'une part, et des chromites de fer et de manganèse, de l'autre.

Les volumes atomiques des chromites sont un peu plus forts que ceux des aluminates correspondants. Nous avons trouvé 251 et 252, pour les volumes atomiques de l'aluminate de zinc et de l'aluminate de magnésie.

Ferrites.

On sait que le peroxyde de fer est isomorphe avec l'alumine et le sesquioxyde de chrome. Il était intéressant de rechercher si l'on pourrait obtenir des combinaisons cristallisées de cet oxyde avec les bases.

La seule combinaison que j'aie obtenue jusqu'à présent est le ferrite de zinc.

Ferrite de zinc. — Pour obtenir cette combinaison, j'ai mêlé et introduit dans une capsule de platine :

Peroxyde de fer.....	15gr,00
Oxyde de zinc.....	30,00
Acide borique fondu.....	30,00

La capsule a été placée dans la partie la plus chaude d'un moufle à boutons; elle y est restée pendant quatre jours consécutifs. La matière retirée du feu présentait encore une complète liquidité; elle s'est solidifiée en une masse noire et opaque. Cette matière, mise en digestion avec l'acide chlorhydrique étendu et froid pendant plusieurs jours, laisse dissoudre beaucoup de borate de zinc ne contenant presque pas de fer. Il se sépare en même temps un sable cristallin, qu'on lave avec soin et qu'on dessèche. C'est le ferrite de zinc.

Le ferrite de zinc se présente sous forme de petits cristaux noirs très-brillants, dont on reconnaît nettement la forme

au microscope. La plupart sont des octaèdres réguliers sans modifications ; quelques-uns présentent de légères troncatures indicatives des faces du cube sur les angles de l'octaèdre. Il n'est que faiblement attirable au barreau aimanté; il raye le feldspath, mais avec difficulté. Sa poussière est d'un brun foncé.

J'ai trouvé sa densité égale à 5,132 à la température de 15 degrés. Il ne s'attaque pas sensiblement par l'acide chlorhydrique étendu et froid; mais l'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout complétement, et la liqueur contient tout le fer à l'état de peroxyde et l'oxyde de zinc, sans traces d'acide borique. Il donne au chalumeau, sur le charbon, avec la soude, la réaction du zinc.

Le ferrite de zinc a été analysé en le traitant par l'acide chlorhydrique chaud, et séparant le peroxyde de fer du zinc par le succinate d'ammoniaque. J'ai obtenu dans cette analyse :

Peroxyde de fer.....	66,5
Oxyde de zinc.	33,8
	100,3

La formule

$$Fe^2 O^3, Zn O$$

donnerait :

Peroxyde de fer....	1,000	66,4
Oxyde de zinc.....	·506	33,6
	1,506	100,0

Le volume atomique du ferrite de zinc est égal à 293.

Le ferrite de zinc présente un intérêt particulier, au point de vue minéralogique, en ce qu'il nous paraît fournir le type de l'espèce désignée sous le nom de *franklinite*, espèce dont la véritable nature était restée jusqu'à ce jour incertaine. Les caractères de la franklinite sont tous voisins de ceux que nous avons reconnus au ferrite de zinc : elle cristallise en octaèdres réguliers; elle est noire et métalloïde

sa poussière est d'un brun foncé; sa densité est de 5,09; elle ne s'attaque pas par l'acide chlorhydrique étendu, mais bien par l'acide concentré et chaud. M. Berthier y a trouvé :

Peroxyde de fer	66,0
Oxyde rouge de manganèse.....	16,0
Oxyde de zinc.....	17,0
	99,0

Quand le minéral se dissout dans l'acide chlorhydrique, il se développe, suivant M. Berthier, une faible odeur de chlore, et tout le fer se trouve, dans la liqueur, à l'état de peroxyde. M. Berthier le représente par la formule

$$(Fe^2O^3, Mn^2O^3), (FeO, ZnO).$$

On peut aussi considérer la franklinite comme un mélange de ferrite de zinc et de ferrite de protoxyde de manganèse, tant est faible la quantité de chlore qui se dégage quand on attaque le minéral par l'acide chlorhydrique.

L'existence du ferrite de zinc et l'analogie si prononcée qu'il présente avec la franklinite, nous paraissent justifier complétement le rapprochement de cette substance des minéraux de la famille des spinelles Al^2O^3, MgO et du fer oxydulé Fe^2O^3, FeO. Le volume atomique de ce dernier est égal à 285, et voisin, par conséquent, de celui que nous avons trouvé pour le ferrite de zinc.

Magnéso-borates.

En étudiant le mode de préparation des divers composés dont il vient d'être question, j'ai découvert deux nouvelles combinaisons dont la constitution chimique m'a paru présenter un véritable intérêt; je les désignerai sous les noms de *sesquioxyde de chrome magnéso-boraté*, et de *peroxyde de fer magnéso-boraté*.

Je vais indiquer les circonstances de la formation de ces

combinaisons, et développer ensuite les considérations qui m'ont conduit aux formules par lesquelles je propose de représenter leur composition chimique.

Borate de magnésie tribasique.

La magnésie se fond aisément avec l'acide borique, en produisant des combinaisons vitreuses. Si l'on soumet cette matière, que nous supposons contenir un excès d'acide borique, à l'action prolongée d'une haute température, comme celle du four à porcelaine, après l'avoir placée sur une feuille de platine ou dans une capsule à large surface, elle perd peu à peu l'excès d'acide borique qu'elle contient, et finit par arriver à un état de combinaison stable. Par un refroidissement lent, on obtient le borate de magnésie sous forme de cristaux radiés, ayant un aspect nacré et un assez grand éclat. J'ai reproduit cette combinaison plusieurs fois avec les mêmes caractères. Sa densité égale 2,987 à 21 degrés. Elle est inattaquable par l'eau, mais elle se dissout facilement dans les acides. Chauffé au chalumeau, ce borate produit des effets de scintillation fort remarquables : la surface chauffée se couvre de points brillants, mobiles, semblables à de petites étincelles électriques. Il ne fond qu'avec une grande difficulté. J'en ai fait l'analyse en dissolvant le borate dans l'acide chlorhydrique et précipitant la magnésie par le phosphate d'ammoniaque et l'ammoniaque; j'ai obtenu, dans deux analyses :

Magnésie.....	63,36	63,44
Moyenne.....	63,40	

ce qui donne, pour la composition du borate, les nombres suivants :

		Oxygène.
Magnésie.....	63,40	25,36
Acide borique....	36,60	25,18
	100,00	

Cette composition conduit à la formule

$$Bo\,O^3,\ 3\,(Mg\,O).$$

Le borate trimagnésique correspond, par sa composition, aux éthers boriques que nous avons obtenus, M. Bouquet et moi, par la réaction du chlorure de bore sur les divers alcools. Pour les chimistes qui admettent $Si\,O^3$ comme la formule de la silice, le borate $Bo\,O^3$, 3 ($Mg\,O$) correspond au silicate de magnésie tribasique $Si\,O^3$, 3 ($Mg\,O$), qui constitue l'espèce péridot à l'état de pureté.

J'ai cru devoir exposer la préparation et les propriétés du borate trimagnésique avant de faire connaître les deux combinaisons suivantes.

Oxyde de chrome magnéso-boraté. — On obtient, comme on l'a vu, le chromite de magnésie au moyen du sesquioxyde de chrome, de la magnésie et de l'acide borique chauffés ensemble, en certaines proportions, dans le four à porcelaine. J'ai essayé de produire la même combinaison, dans les moufles de M. Bapterosses, en opérant sur les quantités de matières suivantes :

	gr
Oxyde de chrome.....	20,00
Magnésie du nitrate..... ..	15,00
Acide borique fondu.....	30,00

J'avais introduit un excès assez grand de magnésie, afin de produire un borate fusible qui devait faciliter le développement de la cristallisation. La capsule est restée cinq jours dans le moufle. Elle présentait çà et là, sur les bords, des cristaux d'un vert noir, de forme octaédrique, qui sont du chromite de magnésie ; mais le centre de la capsule était occupé tout entier par une matière d'un beau vert d'herbe, présentant un très-grand nombre de petites cavités tapissées de cristaux. Ces cristaux sont transparents ; leur forme ne se distingue qu'au microscope. Ils sont évidemment prismatiques, mais leur petitesse ne m'a pas permis de re-

connaître nettement leur système cristallin. Quand on traite la matière vert d'herbe par de l'acide chlorhydrique, on dissout de l'acide borique et de la magnésie sans trace d'oxyde de chrome. Les cristaux prismatiques n'ont éprouvé aucune altération. On renouvelle l'acide chlorhydrique tant qu'il dissout quelque chose. La matière, d'un beau vert clair, est complétement inattaquable par les acides. Sa densité a été trouvée égale à 3,82, à 11 degrés. Je l'ai analysée en la fondant, avec du nitre et de la potasse, au creuset d'argent. En reprenant par l'eau bouillante, on a dissous le chrome qu'on a dosé en traitant la liqueur par l'acide chlorhydrique et l'alcool, et précipitant par l'ammoniaque. La liqueur filtrée, évaporée à sec, puis traitée par l'acide sulfurique et l'alcool, a produit des flammes vertes qui annonçaient la présence d'une proportion très-notable d'acide borique. La magnésie restait comme résidu du lavage On l'a transformée en sulfate, elle ne retenait pas d'acide borique.

Voici les résultats de l'analyse; l'acide borique a été dosé par différence :

		Oxygène.	Rapports.
Oxyde vert de chrome.....	55,25	17,30	3
Magnésie.....	28,20	11,28	2
Acide borique (par différence).	16,55	11,39	2
	100,00		

$$3(Cr^2O^3) + 2(BoO^3) + 6(MgO).$$

On peut représenter la composition de la substance analysée par plusieurs formules équivalentes :

$$BoO^3, 3(Cr^2O^3) + BoO^3, 6(MgO);$$
$$3(Cr^2O^3, MgO) + 2(BoO^3), 3(MgO);$$
$$3(Cr^2O^3) + 2[BoO^3, 3(MgO)].$$

La première des formules représente des combinaisons de borates qui renfermeraient, l'une trois fois, l'autre deux fois autant d'oxygène dans la base que dans l'acide; ce se-

raient des sels dix-huit et douze fois plus basiques que le borax. La seconde formule nous représente une combinaison de chromite de magnésie avec un borate qui renferme deux fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. La dernière est celle qui nous paraît devoir être adoptée comme étant le plus d'accord avec les circonstances de la cristallisation : elle représente du sesquioxyde de chrome combiné à du borate de magnésie BoO^3, 3 (MgO), qui est précisément la combinaison limite à laquelle arrivent les borates de magnésie chauffés à une température très-élevée. Il faut remarquer que la combinaison s'est formée au milieu d'une matière liquide qui avait pour formule BoO^3, 3 (MgO). On peut concevoir aisément que l'oxyde de chrome, en se séparant du dissolvant, entraîne avec lui une certaine portion de ce dissolvant. Les choses se passent ici comme dans la cristallisation des sels au milieu de l'eau ou de l'alcool, dans la précipitation des oxydes métalliques à l'état d'hydrate. La combinaison dont il s'agit nous paraît présenter une grande analogie avec les hydrates, les alcoolates que l'on produit dans les opérations de la voie humide.

Les expériences faites dans les fours à porcelaine de Sèvres ont toujours donné du chromite de magnésie. La température des fours de Sèvres étant notablement plus forte que celle des fours à cuire les boutons, on s'explique aisément la différence des effets produits dans ces deux cas.

Peroxyde de fer magnéso-borate. — Pour obtenir cette combinaison, j'ai employé les proportions suivantes :

Peroxyde de fer.	25gr,00
Magnésie.	20,00
Acide borique fondu. . . .	25,00

Le mélange intime de ces matières a été placé dans une capsule de platine et laissé pendant trois jours à la haute température d'un moufle à cuire les boutons; la matière était noire ; elle avait été complétement liquide. En la lais-

sant en digestion, à froid, avec de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu, la matière noire se désagrége. La liqueur renferme, en dissolution, de la magnésie, de l'acide borique et une petite quantité de protoxyde de fer sans peroxyde. Il se sépare en même temps des cristaux noirs assez brillants, qui se détachent de la matière non attaquée, et qu'on obtient facilement à l'état de pureté en les lavant, à plusieurs reprises, à l'eau froide : ils renferment ordinairement quelques parcelles magnétiques qu'on en sépare en promenant un barreau aimanté au milieu de la matière. Ces cristaux noirs, examinés à la loupe, se présentent avec une forme prismatique allongée, mais sans sommets bien nettement caractérisés. Leur poussière est brune. J'ai trouvé, pour leur densité, le nombre 3,85. Ils s'attaquent facilement par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. La liqueur renferme de l'acide borique, de la magnésie et du fer entièrement à l'état de peroxyde.

Pour faire l'analyse de la combinaison, j'en ai traité un certain poids par l'acide chlorhydrique, qui l'a dissoute complétement. La liqueur, étendue d'eau, a été précipitée par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer avait entraîné de la magnésie. Je l'ai redissous sur le même filtre, dans de l'acide chlorhydrique étendu, et j'ai précipité de nouveau le fer, par le succinate d'ammoniaque, dans la liqueur rendue à peu près neutre. La liqueur a été réunie à celle qui renfermait le reste de la magnésie; celle-ci a été précipitée par le phosphate d'ammoniaque; l'acide borique a été dosé par différence. Voici les résultats de deux analyses :

			Moyenne.	Oxygène.
Peroxyde de fer...	55,8	56,1	55,95	16,78
Magnésie.....	27,2	27,0	27,10	10,86
Acide borique.....	17,0	16,9	16,95	11,66
	100,0	100,0	100,00	

Ces rapports conduisent à une formule semblable à celle

de la combinaison précédente,

$$3(Fe^2O^3) + 2(BoO^3) + 6(MgO),$$

que je proposerai d'écrire de la manière suivante :

$$3(Fe^2O^3) + 2[(BoO^3, 3MgO)].$$

Les deux combinaisons dont nous venons de nous occuper présentent, comme on le voit, la même formule; elles ont aussi des densités très-voisines l'une de l'autre, et donnent des volumes atomiques presque identiques. En admettant pour l'acide borique la même formule atomique que pour la silice, les trois composés qui précèdent auraient les formules très-simples,

$$BoO, MgO;$$
$$Cr^2O^3 + 2(BoO, MgO);$$
$$Fe^2O^3 + 2(BoO, MgO).$$

Il est permis de penser que les combinaisons qui précèdent ne resteront pas isolées, et qu'on arrivera à obtenir des composés analogues avec d'autres borates et d'autres oxydes métalliques. Ce point de vue peut même s'agrandir encore. S'il est démontré, en effet, que certains borates ou silicates, fusibles à des températures élevées, peuvent entrer tout entiers en combinaison avec d'autres corps qu'ils avaient préalablement dissous, de façon à former des combinaisons solides et cristallisées à ces mêmes températures, on conçoit qu'on arriverait à rendre compte, par ce moyen, de la véritable constitution moléculaire d'un grand nombre de matières minérales. Les formules par lesquelles on représente aujourd'hui la plupart des silicates naturels, sont entièrement hypothétiques, et l'auteur d'une analyse peut arriver à en faire connaître les résultats par un grand nombre d'expressions équivalentes, toutes aussi probables les unes que les autres. On représente, le plus souvent, les silicates à plusieurs bases comme des sels doubles, sans avoir aucune raison bien plausible pour le faire; il serait bien

préférable, je crois, dans l'état de nos connaissances sur ce sujet, d'écrire les unes à côté des autres les formules des corps qui entrent dans la combinaison, sans leur assigner aucun rang. Les personnes qui étudient la minéralogie ne seraient pas exposées à prendre, pour l'expression réelle de la constitution moléculaire d'un corps, des formules dont la construction ne repose sur aucun fondement bien sérieux.

Silicates.

L'acide borique peut aussi servir à faire cristalliser des silicates infusibles à la température de nos fourneaux. J'en ai présenté deux exemples dans mon dernier Mémoire; depuis cette époque, j'ai complété et varié mes expériences en les étendant à un grand nombre de combinaisons silicatées. J'ai observé, dans un très-grand nombre de cas, des indices de cristallisation qui me permettront, je l'espère, d'obtenir à l'état de pureté beaucoup de silicates différents; mais les recherches ne sont point encore assez avancées pour être présentées à l'Académie. Je me contente donc, dans ce Mémoire, de lui soumettre les expériences faites sur la cristallisation, par voie sèche, des silicates de magnésie et de zinc.

Protosilicate de magnésie ou péridot.

On obtient aisément le silicate de magnésie Si O, Mg O, en chauffant ensemble sur une feuille de platine, dans un vase ouvert, la silice, la magnésie et l'acide borique, dans les proportions suivantes :

	gr
Silice (sable d'Aumont)...	4,50
Magnésie.....	6,15
Acide borique.....	6,00

J'ai obtenu, dans plusieurs expériences, des cristaux parfaitement nets dans les cavités. Ces cristaux ont plusieurs millimètres de longueur; ils sont toujours un peu jaunes et tout à fait transparents; leur forme est celle d'un

octaèdre à base rectangulaire, profondément tronqué sur ses deux sommets. Ils présentent les faces g^1, g^3, e^1 de Lévy. Voici les angles obtenus au goniomètre à réflexion :

g^1 sur g^3 = 139°.10′
g^1 sur e^1 = 115 . 0
e^1 sur e^1 = 130 . 0

Ces angles sont à peu près identiques à ceux qui sont indiqués, comme correspondant aux mêmes faces, dans le *Traité de Minéralogie* de M. Dufrénoy (t. III, p. 548) :

g^1 sur g^3 = 139°.6′
g^1 sur e^1 = 115 .4
e^1 sur e^1 = 130 .6

Les cristaux artificiels sont, comme on le voit, identiques aux cristaux naturels. Ils présentent exactement les mêmes faces que les cristaux du péridot du Vésuve, formés par les faces g^1, g^3 et e^1 ; la face g^1 est très-développée dans les cristaux artificiels.

On peut isoler les cristaux de la matière dans laquelle ils sont disséminés, en la traitant par l'acide chlorhydrique étendu, et à froid. L'acide chlorhydrique chaud attaquerait aussi les cristaux de péridot. On enlève ensuite la silice gélatineuse par la potasse.

Les cristaux obtenus ont toutes les propriétés du péridot, la dureté, l'aspect vitreux et l'éclat. Leur densité est de 3,27 ; celle du péridot naturel, qui contient toujours plus ou moins d'oxyde de fer, varie, d'après Stromeyer, de 3,338 à 3,344. Ils sont infusibles au chalumeau. Ils agissent sur la lumière polarisée. Ils ont été analysés au moyen de carbonate de soude ; on en a retiré :

Silice	42,6
Magnésie	57,2
Oxyde de fer	traces.
	99,8

La formule

$$SiO, MgO$$

donne :

Silice.....	187,5	42,9
Magnésie.....	250,0	57,1
	437,5	100,0

J'ai fait remarquer plus haut que si l'on admettait la même formule pour l'acide borique et la silice, le borate de magnésie tribasique aurait une formule semblable à celle du péridot. Si l'on calcule, en partant de cette donnée, les volumes atomiques des deux composés, on trouve des expressions presque identiques, savoir, 133,8 pour le silicate de magnésie, et 132,3 pour le borate. Cette coïncidence est remarquable et donne lieu de penser que les deux acides borique et silicique doivent être représentés par des formules semblables et produire des combinaisons isomorphes. Je m'occupe de recherches à ce sujet.

Bisilicate de magnésie.

On a mêlé ensemble, pour obtenir cette combinaison :

	gr
Silice.....	9,00
Magnésie.....	6,15
Acide borique fondu.... ..	6,00

On a obtenu le bisilicate de magnésie sous forme de cristaux de plusieurs centimètres de longueur. Ils sont opaques, d'un beau blanc, et ils ont l'aspect nacré que présentent beaucoup de minéraux magnésiens. Les cristaux s'isolent en traitant la matière successivement par l'acide chlorhydrique et la potasse liquide.

Dans un certain nombre d'expériences, je n'ai obtenu que des matières fibreuses formées d'une réunion de cristaux très-fins, analogues à l'asbeste, qu'on isole de même au moyen de l'acide chlorhydrique et de la potasse.

Les cristaux qui ont été purifiés sont très-fragiles ; ils se clivent très-facilement, dans le sens de leur longueur, sous un angle de 87° 31′ (1). Ceux d'entre eux qui sont restés intacts, présentent une troncature P sur l'arête de l'angle aigu parallèle à la grande diagonale des bases. On a trouvé, en effet :

		Calculé.
M sur P =	133°.35′	133°.45′
M sur M =	87 . 31	»

Les cristaux n'étant pas terminés, il ne m'a pas été possible de mesurer l'inclinaison de la base sur les faces verticales ; mais ils présentent un grand nombre de stries qui indiquent un troisième clivage parallèle à la base du prisme.

Les angles indiqués ci-dessus rapprochent complétement du pyroxène les cristaux examinés. Voici les angles correspondants donnés par Philips pour le diopside :

M sur M =	87°. 5′
M sur P =	133 . 35

La densité, prise sur des cristaux triés avec soin, m'a donné le nombre 3,161, à la température de 19 degrés. En opérant sur les cristaux asbestoïdes purifiés par l'action de l'acide chlorhydrique et de la potasse, mais que je n'ai pu trier en raison de leur ténuité, j'ai trouvé, pour la densité, le nombre 3,134, à la température de 18°,5.

Les cristaux un peu volumineux sont complétement opaques ; les cristaux très-déliés sont transparents et agissent très-énergiquement sur la lumière polarisée.

J'ai analysé les deux variétés de cristaux. La silice a été déterminée, dans une première expérience, par une attaque au carbonate de soude dans le creuset de platine. J'ai obtenu la magnésie en traitant les cristaux par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. Le sulfate de magnésie a été

(1) Moyenne d'un grand nombre d'angles mesurés sur des solides de clivage.

pesé. Il se dissolvait complétement dans l'eau. Voici les résultats des deux analyses :

	Cristaux fibreux.		Grands cristaux.	
	I.	II.	I.	II.
Silice.....	60,31	»	60,10	»
Magnésie....	»	39,62	»	39,96
	99,93		100,06	

La formule

$$2(SiO), MgO$$

donnerait :

Silice.....	375	60
Magnésie.....	250	40
	625	100

On voit que les résultats de l'analyse des grands cristaux se confondent, pour ainsi dire, avec les résultats théoriques.

Le bisilicate de magnésie n'a point encore été trouvé, dans la nature, à l'état de pureté. Les pyroxènes, dont il se rapproche par la forme, sont des bisilicates à plusieurs bases, dans lesquelles la chaux, la magnésie, les protoxydes de fer et de manganèse se trouvent combinés en un grand nombre de proportions différentes. Leur densité est aussi très-variable, mais elle ne descend pas au-dessous de 3,23.

Certains échantillons de diallage se rapprochent beaucoup du bisilicate de magnésie par leur densité et leur composition chimique. Le diallage, ou bronzite de Gulsen, en Styrie, dont la densité est de 3,125, a donné à M. Regnault :

Silice.....	56,41
Magnésie.....	31,50
Protoxyde de fer.....	6,56
Protoxyde de manganèse...	3,30
Eau.	2,38
	100,00

La bronzite possède deux clivages sous l'angle de 87 degrés environ, comme le pyroxène. Le bisilicate de magnésie se rapproche du diallage par sa forme et par sa densité; par sa composition, il nous paraît devoir être considéré comme le type de cette espèce.

J'ai essayé de reproduire, par la même méthode, le trisilicate de magnésie, en mêlant, avec l'acide borique, la magnésie et la silice dans les proportions convenables. J'ai obtenu des cristaux tout à fait semblables au bisilicate, et une matière vitreuse, demi-transparente, pareille au verre que l'on produit en fondant la silice et l'acide borique. Le trisilicate ne paraît donc pas pouvoir se former dans les mêmes conditions que les deux autres combinaisons

$$SiO, MgO, \quad 2(SiO), MgO.$$

Quand on mélange, avec l'acide borique, la silice et la magnésie dans les proportions qui constitueraient un silicate sesquibasique 3 (Si O), 2 (Mg O), on n'obtient qu'un mélange de péridot et de bisilicate. Le péridot se sépare le premier de la masse vitreuse, sans doute en raison de sa moindre fusibilité. L'échantillon que je place sous les yeux de l'Académie met ce fait hors de doute. On y remarque des cristaux de péridot de plusieurs millimètres de longueur, les uns tout formés, les autres en voie de formation, au milieu d'une masse vitreuse transparente. Des cristaux de bisilicate, reconnaisssables à leur blancheur et à leur opacité, commençaient seulement à se former sur les bords de la matière en fusion.

Silicates de zinc.

Les silicates de zinc étant infusibles à la température de nos fourneaux, j'ai cherché à les reproduire par le même procédé que les silicates de magnésie. Les mélanges suivants ont été placés dans deux capsules de platine et introduits dans un des moufles à boutons :

	N° 1. Si O, Zn O.	N° 2. 2(Si O), Zn O.
	gr	gr
Sable d'Aumont.....	10,00	20,00
Oxyde de zinc..... ...	25,00	25,00
Acide borique fondu.....	25,00	25,00

Les capsules sont restées pendant cinq jours dans le moufle. La capsule n° 2, qui renfermait les éléments du bisilicate, présentait une matière blanche ayant l'aspect de l'émail; quelques groupes de cristaux assez volumineux, mais peu nets de forme, étaient disséminés çà et là sur la surface de la capsule.

L'essai n° 1 présentait deux espèces de cristaux : les uns sont transparents, d'un blanc jaunâtre, ils atteiguent 2 ou 3 centimètres de longueur; les autres sont blancs, opaques, et ressemblent beaucoup au bisilicate de magnésie.

On trouve le silicate de zinc anhydre Si O, Zn O (villemite) avec les autres minerais de zinc, à Moresnet. Il cristallise dans le système rhomboédrique. Il était donc intéressant de reproduire ce silicate par voie sèche, afin d'examiner s'il serait isomorphe avec le péridot Si O, Mg O, ou si la combinaison obtenue aurait la forme de la villemite. Malheureusement, les cristaux transparents que j'ai obtenus n'ont pas pu, malgré leurs dimensions, être mesurés au goniomètre, à cause de la difficulté qu'on éprouve à les détacher du platine. Mais il me paraît évident déjà, d'après leur aspect, qu'ils n'appartiennent pas au système rhomboédrique. Je me propose de compléter leur étude par de nouvelles expériences.

Corindon.

L'alumine cristallise, à une température élevée, avec une assez grande facilité. M. Gaudin, en la fondant au chalumeau à gaz, a obtenu, par le refroidissement, une matière ayant toute la dureté du corindon naturel, et qui présentait les clivages propres à cette espèce. Mais la cristallisation.

s'opérant avec une grande rapidité, faisait perdre toute transparence aux produits obtenus.

Les cristaux que j'ai présentés à l'Académie, en 1847, avaient été préparés par une méthode essentiellement différente de celle de M. Gaudin. L'alumine avait été dissoute dans le borax et s'en était séparée, par l'évaporation lente du dissolvant, à l'état cristallisé. Les cristaux n'étaient reconnaissables qu'au microscope. Ils présentaient une des formes habituelles de la télésie, le rhomboèdre basé; mais ils étaient transparents et très-nets. La température à laquelle ils avaient été obtenus était celle du four à porcelaine, et l'on sait que l'alumine ne se fond ni ne se ramollit à cette température.

La proportion du borax la plus convenable est de 3 à 4 pour 1 d'alumine. Si la quantité de matière n'est pas trop considérable en raison de la durée de la cuisson de la porcelaine, tout le borax se volatilise. Il reste sur la feuille de platine deux sortes de cristaux : les uns sont de l'alumine pure, en rhomboèdres basés, colorés en rouge s'il y a de l'oxyde de chrome dans le mélange; les autres sont en longues aiguilles bleuâtres, et se trouvent seulement sur les bords et même quelquefois sur les parois extérieures de la capsule. Ils paraissent s'être formés comme les sels qui *grimpent* le long des capsules dans les évaporations aqueuses. Les cristaux aiguillés sont ordinairement bien plus abondants que ceux de corindon. Ils paraissent se former avant ceux-ci, quand la température du four n'est point encore arrivée à sa limite la plus élevée. Les cristaux à longs prismes sont identiques à ceux dont j'ai indiqué (page 165) la préparation au moyen de l'acide borique, de l'alumine et de l'oxyde de cadmium. Ils ont la même dureté, et présentent la même résistance à l'action des acides; leur densité a varié dans plusieurs déterminations entre 2,96 et 3,00 : ils ne renferment que de l'alumine et de l'acide borique.

Alumine boratée.

J'ai fait deux analyses de ce produit; l'une sur les cristaux obtenus avec l'oxyde de cadmium, l'autre sur des cristaux préparés au moyen du borax. J'ai obtenu avec les premiers 82,6, avec les seconds 82,2 d'alumine dont l'acide borique avait été séparé par des traitements réitérés au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique. Or, la formule BoO^3, $3(Al^2O^3)$ donne :

BoO^3	436	18,4
$3(Al^2O^3)$	1927	81,6
	2363	100,0

Si l'on mêle avec l'alumine et le borax une proportion de silice égale aux deux cinquièmes environ du poids de l'alumine, et que l'on soumette le tout au grand feu du four à porcelaine, on n'obtient plus alors de cristaux prismatiques. La présence de la silice a donné évidemment une plus grande fixité au dissolvant.

Si l'on fait fondre :

	gr
Alumine	10,00
Silice	4,00
Borax fondu	16,00

l'alumine cristallise, au milieu de la masse, en cristaux larges et très-aplatis. On sépare aisément les cristaux d'alumine de la masse fondue, en laissant celle-ci en digestion prolongée avec l'acide chlorhydrique, puis enlevant par une solution de potasse la silice gélatineuse qui reste. On achève la purification des cristaux en les traitant par l'acide fluorhydrique.

L'alumine qu'on obtient ainsi est en larges lames de forme hexagonale, qui présentent un éclat très-vif. Ce sont des cristaux très-aplatis, sous la forme d'une double pyramide à six faces, profondément tronquée à ses deux som-

mets. Les cristaux de fer oligiste des volcans présentent exactement la même forme.

J'ai pu mesurer l'angle d'une des faces latérales P sur la base A : cet angle a été trouvé de 122° 35′. Dans le corindon naturel, cet angle est de 122° 26′ 30″ (Dufrénoy).

On distingue sur les bases A des stries qui se croisent sous l'angle de 60 degrés. La densité des cristaux a été trouvée égale à 3,928 à 20 degrés.

La densité des diverses variétés de corindon est comprise, d'après M. Dufrénoy, entre 3,909 et 3,979.

La dureté de l'alumine cristallisée artificiellement est la même que celle du corindon. Elle raye nettement et facilement la topaze.

Quand on place une lame mince d'alumine sur le porte-objet de l'appareil de Noremberg, entre une lame sensible de quartz et un prisme de Nichol, et que l'appareil est disposé pour donner avec la lame de quartz la teinte dite *de passage*, on n'observe aucun changement dans la teinte par l'interposition du cristal d'alumine tant que le support reste horizontal. Le plan de polarisation du rayon qui la traverse normalement n'est point dévié. Si l'on incline le porte-objet, on voit bientôt la lame d'alumine se colorer, soit en rouge vif, soit en vert. Ces cristaux agissent donc sur la lumière à la manière des cristaux parfaits. Le plan des lames (la face A) étant perpendiculaire à l'axe cristallographique, on conçoit qu'il n'y ait pas eu action exercée sur la lumière quand le plan des lames était horizontal, puisque le rayon les traversait alors dans la direction de cet axe.

On peut encore obtenir l'alumine en larges cristaux, en ajoutant au mélange d'alumine et de borax d'autres corps que de la silice. Ainsi, avec le carbonate de baryte dans les proportions suivantes :

Alumine.....	6gr,50
Borax.....	12,00
Carbonate de baryte.....	3,00

on obtient un produit cristallisé en tables hexagonales de plusieurs millimètres de côté. Les cristaux sont aussi des dodécaèdres isocèles tronqués sur les sommets, et réduits à une faible épaisseur. J'ai mesuré l'angle de P sur A, que j'ai trouvé égal à 122° 20′. Les cristaux agissent sur la lumière polarisée, quand on incline le porte-objet de façon à ce que le rayon ne traverse pas normalement les deux troncatures. Les cristaux qui sont de couleur rosée paraissent, de tout point, identiques à ceux obtenus par le procédé qui a été décrit tout à l'heure.

Enfin lorsqu'on emploie :

	gr
Alumine.....	4,00
Carbonate de soude.....	6,00
Borax fondu.....	12,00

on n'obtient plus d'alumine boratée en longs prismes. L'alumine se trouve tout entière cristallisée en lames peu épaisses, semblables à celles qui viennent d'être décrites.

En opérant avec des mélanges d'alumine, de chaux et d'acide borique, on obtient un produit cristallisé en larges lames, qui ressemble tout à fait aux précédents, et que je considère également comme de l'alumine cristallisée.

Avec l'oxyde de manganèse, l'alumine et l'acide borique, on obtient des lames d'un brun violacé et seulement translucides. Quand on traite ces lames par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on dissout beaucoup d'oxyde de manganèse et d'acide borique, et l'on obtient, comme résidu, des cristaux roses très-aplatis, qui paraissent être encore de l'alumine cristallisée, colorée par un peu d'oxyde de manganèse. Ces lames roses sont mélangées de quelques petits cristaux octaédriques réguliers, d'un brun violacé, qui sont sans doute de l'aluminate de protoxyde de manganèse.

Avec l'alumine, l'oxyde de cérium et l'acide borique, on obtient un produit en larges lames, très-dur, qui m'a

Le phosphate double de soude et d'ammoniaque, ou sel de phosphore, dissout très-bien, comme on sait, l'acide titanique. Je m'en suis servi dans quelques expériences. J'ai employé (1) 4 à 5 parties de sel de phosphore cristallisé pour 1 partie d'acide titanique cristallisé, savoir :

	N° 1.	N° 2.
	gr	gr
Sel de phosphore.....	13,00	10,00
Oxyde de titane.....	2,50	2,50

Le mélange, passé au four à porcelaine, m'a donné une très-belle cristallisation. Quelques cristaux ont plus de 1 centimètre de longueur. Ils ressemblent complétement au titane aciculaire enfermé dans les cristaux de quartz. Ils sont transparents et d'un jaune d'or. Plusieurs ont l'aspect métallique sur quelques-unes de leurs faces.

J'ai examiné les cristaux obtenus dans l'une des expériences. Ils ont été traités successivement par l'acide chlorhydrique et la potasse bouillante, qui ne leur ont fait perdre qu'une partie insignifiante de leur poids. Leur densité a été trouvée égale à 4,283, ce qui les identifie complétement avec le rutile.

M. Daubrée a déjà obtenu de l'acide titanique cristallisé par la réaction de la vapeur d'eau sur le chloride de titane. Ces cristaux appartiennent, par leur forme, à la sous-espèce connue sous le nom de *brookite*.

L'acide titanique mêlé à d'autres oxydes métalliques et à l'acide borique fournit aussi de nombreuses combinaisons cristallisées sur lesquelles je reviendrai.

Acide niobique.

L'acide niobique retiré de la bayérine donne des cristaux

(1) L'emploi des phosphates acides comme dissolvant présente cet inconvénient, que les feuilles et les capsules de platine se percent facilement par la formation d'un phosphure de platine fusible. Il convient de fondre les mélanges avant de les placer sur la feuille de platine.

allongés, verdâtres, quand on passe au four à porcelaine, sur la feuille de platine, un mélange de cet acide avec trois fois son poids d'acide borique. Les cristaux sont complétement inattaquables par les acides.

Acide tantalique.

L'acide tantalique extrait des tantalites de Finlande et passé dans un moufle à boutons avec six fois son poids de sel de phosphore, a laissé des cristaux transparents, d'un vert clair, sous forme de prismes allongés, inattaquables par les acides et les alcalis. J'avais à ma disposition une trop petite quantité des deux corps qui précèdent, pour pouvoir varier et multiplier mes expériences sur leur cristallisation. Je me contente donc d'indiquer ici la facilité avec laquelle ces acides cristallisent, soit dans l'acide borique, soit dans le sel de phosphore. Je reprendrai les expériences aussitôt que j'aurai pu me procurer les matériaux en quantité convenable. Ces corps, qui forment des composés si peu nets et avec tant de difficulté dans les opérations de la voie humide, donneront peut-être, à de hautes températures, des combinaisons douées d'une grande stabilité.

Qu'il me soit permis, en terminant ce Mémoire, de faire comprendre l'utilité que peut avoir, au point de vue de la classification, la reproduction des espèces minérales par la synthèse chimique. J'aurai bien peu de considérations nouvelles à ajouter à celles que M. Chevreul a développées sur l'espèce chimique avec tant de force et d'autorité.

La notion de l'espèce, dans les sciences naturelles, a pour effet de rapprocher les uns des autres les individus qui se ressemblent le plus par l'ensemble de leurs caractères. L'espèce chimique est constituée sur les mêmes bases, et de telle façon, que l'identité dans la nature des principes élémentaires d'une combinaison suffit ordinairement pour en-

traîner l'identité de tous les autres caractères organoleptiques, physiques et chimiques. Ainsi tous les individus appartenant à une même espèce chimique ont la même forme cristalline ou des formes qui peuvent être ramenées par des lois géométriques à un solide qu'on appellera la *forme primitive*, et qui présentera, dans tous les cas, les mêmes angles, les mêmes dimensions relatives, la température restant la même; la densité de tous les individus appartenant à la même espèce sera constamment la même; ils agiront exactement de la même manière sur la chaleur et la lumière, l'identité dans la composition chimique a entraîné l'identité de tous les caractères distinctifs.

La découverte de l'isomérisme est venue modifier ce que l'énoncé précédent pouvait avoir d'absolu. Il est démontré maintenant qu'un même composé chimique peut cristalliser dans deux ou même trois formes primitives différentes. Les différences dans la forme entraînent des différences correspondantes dans la densité, dans l'action sur la lumière et souvent des différences dans les actions chimiques exercées par d'autres corps. La production de ces divers états moléculaires est en rapport avec les circonstances qui ont présidé à la formation des cristaux. C'est ainsi que le carbonate de chaux cristallise dans des formes dérivées du rhomboèdre toutes les fois qu'il se sépare d'une solution froide, ou bien quand il est soumis à une température élevée. Il cristallise, au contraire, dans la forme du prisme rectangulaire droit quand il se dépose d'une solution chauffée vers 80 degrés. Il possède alors deux axes de double réfraction et une densité différente de celle des cristaux rhomboédriques. Mais la chaux carbonatée prismatique se transforme facilement en chaux carbonatée rhomboédrique par l'application de la chaleur; les cristaux décrépitent au feu; ils prennent le clivage rhomboédrique et la densité correspondant à cette forme. C'est ainsi encore que le soufre cristallisé par voie de fusion donne des prismes allongés obliques à bases rhom-

bes, tandis que cristallisé par dissolution dans le sulfure de carbone, il prend la forme d'octaèdres droits à base rhombe, forme qu'affectent aussi les cristaux des solfatares. Les prismes allongés obliques sont transparents d'abord et un peu flexibles; mais ils changent complétement d'aspect au bout de quelques jours, ils deviennent opaques et friables, et leur poussière présente une multitude d'octaèdres droits à base rhombe comme le soufre obtenu par voie de dissolution.

La facilité avec laquelle peuvent se produire les modifications isomériques, sans que la composition chimique varie, est un des motifs qui nous portent à considérer, avec M. Chevreul, ces diverses modifications d'un même corps comme constituant seulement des subdivisions d'une même espèce, celle-ci restant toujours caractérisée par l'immutabilité de la composition chimique. Dans chacune des sous espèces, l'identité de composition chimique entraîne nécessairement celle de tous les autres caractères.

Dolomieu avait admis la molécule intégrante, c'est-à-dire la molécule chimique, comme base de l'espèce minéralogique, indépendamment de toute considération relative à l'arrangement des molécules. Il admettait, par conséquent, la possibilité de plusieurs arrangements moléculaires, d'agrégats cristallins différents dans une seule et même espèce. La définition qui a été donnée par Haüy de l'espèce minéralogique était moins générale, puisque l'existence de celle-ci était subordonnée à deux conditions : une composition chimique définie et une forme également définie.

Les corps cristallisés qu'on trouve dans le règne minéral ne nous présentent que rarement cette composition parfaitement définie qui caractérise les espèces chimiques. Quand on rencontre des minéraux ayant cette composition simple, on en fait naturellement le type des espèces minéralogiques. Nous en citerons un exemple, celui des carbonates naturels. On trouve, comme on sait, dans la

nature, plusieurs carbonates à peu près complétement purs et qui cristallisent tous sous des formes qui peuvent être rapportées à un rhomboèdre dont l'angle diffère peu d'une espèce à l'autre. Voici l'angle des diverses espèces avec l'indication de leurs densités.

	Angle du rhomboèdre.	Densité.
Chaux carbonatée spathique (1)..... CO^2, Ca O	105°. 5′	2,72
Magnésie carbonatée (2)..... CO^2, Mg O	107.25	2,88
Fer carbonaté (3)..... CO^2, Fe O	107.00	3,83
Manganèse carbonaté (4)..... CO^2, Mn O	107.20	3,59
Zinc carbonaté (5)..... CO^2 Zn O	107.40	4,45

Quoique l'angle du rhomboèdre soit peu différent d'une espèce à l'autre, on ne peut pas dire que les formes primitives sont identiques. Chacune des espèces conserve donc, sous ce rapport, son individualité.

Les espèces qu'on vient de citer appartiennent à la classe des composés dits *isomorphes* qui paraissent pouvoir cristalliser ensemble en toutes proportions. Si ces proportions sont définies comme dans le cas de la dolomie

$$CO^2, Ca\,O + CO^2, Mg\,O,$$

il en résulte une espèce nouvelle qui a son angle et sa densité parfaitement déterminés. Mais on rencontre dans la nature un très-grand nombre de minéraux cristallisés qui renfer-

(1) Spath d'Islande analysé par M. Stromeyer.

(2) Magnésie carbonatée de Baumgarten, par M. Stromeyer.

(3) Fer carbonaté du Cornouailles, par M. Beudant.

(4) Manganèse carbonaté de Nagyag, par M. Berthier (il renferme encore 5 pour 100 de chaux).

(5) Zinc carbonaté du Derbyshire, par M. Smithson.

ment les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse associés ensemble dans toutes sortes de proportions variables d'un échantillon à l'autre. L'angle du rhomboèdre varie, mais dans des limites peu étendues, déterminées par celui des espèces constituantes. La densité varie également d'un cristal à l'autre. Tous ces échantillons devront être considérés comme des mélanges indéfinis d'espèces nettement caractérisées.

Mais si l'on est parfaitement d'accord quand les types des espèces, c'est-à-dire les espèces chimiques, se trouvent dans la nature, il n'en est pas tout à fait de même quand on n'y rencontre que ces mélanges indéfinis dont nous venons de parler. Le cas se présente très-souvent dans les minéraux silicatés. On peut citer comme exemples l'amphibole, le péridot, le pyroxène. Les minéralogistes comprennent dans l'espèce pyroxène un grand nombre de silicates à base de chaux, de magnésie, de protoxyde de fer et de manganèse dont les formes cristallines, sans être tout à fait identiques, sont voisines les unes des autres, et qui contiennent toutes deux fois plus d'oxygène dans la silice que dans toutes les bases réunies : ce qu'on appelle *pyroxène* est un genre et non pas une espèce. Si l'on eût trouvé dans la nature les bisilicates des bases à l'état de pureté, il est évident que les minéralogistes auraient procédé dans ce cas comme avec les carbonates. Ils auraient constitué des espèces minéralogiques avec ces espèces chimiques qu'ils rencontraient à l'état de pureté. Ils auraient mesuré leurs angles, déterminé leurs densités et obtenu ainsi des nombres invariables auxquels ils auraient comparé les minéraux constitués par des mélanges indéfinis des diverses espèces isomorphes.

La synthèse chimique doit chercher à produire les types des espèces quand la nature ne les fournit pas à l'état de pureté; elle pourra ainsi rendre un véritable service à la minéralogie. M. Berthier en a fourni le premier exemple en créant des cristaux de pyroxène formés par la fusion de

1 atome de bisilicate de chaux et de 1 atome de bisilicate de magnésie. J'ai donné dans ce Mémoire, les angles, la densité et les caractères chimiques du bisilicate de magnésie à l'état de pureté. La cristallisation des autres bisilicates nous fournira, il faut l'espérer, les éléments d'une classification tout à fait rationnelle des minéraux du genre du pyroxène, genre auquel les diallages doivent évidemment être rapportés.

Je pourrais appliquer les mêmes considérations au péridot, qui comprend plusieurs espèces différentes, des silicates à base de magnésie, de chaux, de protoxyde de fer et de manganèse, renfermant autant d'oxygène dans l'acide que dans la base. Le silicate de protoxyde de fer a été trouvé cristallisé dans les scories des fourneaux d'affinage du fer. On l'a trouvé aussi aux Açores à peu près à l'état de pureté. Mais on n'a pas encore rencontré les autres silicates à l'état isolé (1). Les diverses variétés de péridot sont constituées par des mélanges dans lesquels le silicate de magnésie domine ordinairement. Il est extrêmement probable que les différents cristaux classés dans les péridots ne présenteront pas rigoureusement les mêmes angles et que l'on constatera sur les divers échantillons de composition variable, des variations de densité et de forme analogues à celles que l'on a constatées sur les carbonates formés du mélange d'espèces isomorphes.

Si l'on pouvait, par des recherches ultérieures, reproduire, au moyen de la synthèse chimique, un grand nombre d'espèces minérales à l'état de pureté, on obtiendrait non-seulement les types spécifiques qui manquent pour la classification de beaucoup de minéraux cristallisés, mais on se procurerait ainsi des notions précieuses sur l'origine et les conditions de la cristallisation de ces espèces.

---

(1) Le péridot blanc du Vésuve paraît être du silicate de magnésie à l'état de pureté.

IX.

Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. (Troisième Mémoire.)

J'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie, dans deux Mémoires précédents, l'exposé et plusieurs applications d'une nouvelle méthode de cristallisation par la voie sèche, qui m'a permis de reproduire à l'état de cristaux parfaits plusieurs espèces minérales infusibles à la température de nos fourneaux, et dont un certain nombre sont des pierres rares et précieuses.

Le principe de cette méthode consiste, comme on sait, à dissoudre dans un fondant volatil à de hautes températures les éléments des cristaux qu'il s'agit de préparer et à exposer le tout à une chaleur convenable.

Les dissolvants que j'avais employés jusqu'à présent appartiennent à la catégorie des *acides* : c'étaient l'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, les posphates acides alcalins.

Il m'a paru que la méthode décrite pouvait recevoir une nouvelle extension si l'on parvenait à augmenter le nombre des dissolvants. Au lieu d'employer des dissolvants acides, j'ai songé à utiliser des corps tels que les alcalis et les carbonates alcalins qu'on emploie si souvent dans l'analyse pour dissoudre par la voie sèche des combinaisons inattaquables par les acides. On sait que ces corps présentent aussi cette double propriété d'être liquides à des températures qu'on obtient facilement dans nos fourneaux et de se volatiliser en entier dans des vases ouverts sous l'action prolongée d'une forte chaleur.

Toutes les expériences faites dans cette direction nouvelle

ont consisté à dissoudre les éléments du corps qu'il s'agissait de faire cristalliser dans un silicate chargé d'un grand excès d'alcali, et à soumettre le tout à l'action d'une haute température, comme celle du four à porcelaine ou du four à boutons de M. Bapterosses. L'excès d'alcali se volatilisait, et des cristaux se formaient au sein de la masse vitreuse bien liquide. La présence de la silice était nécessaire pour donner au fondant une certaine fixité et pour constituer un silicate fusible au milieu duquel les cristaux pouvaient se développer avec la netteté désirable.

J'ai obtenu à l'état de cristaux parfaits, par ce procédé, dont j'avais indiqué le principe à l'Académie dans la séance du 12 mai 1851, plusieurs combinaisons infusibles à la température de nos fourneaux. Je citerai parmi celles que j'ai pu produire et étudier le péridot blanc en cristaux déterminables, le titane rutile, le titanate de chaux ou pérowskite. Le même procédé m'a donné la glucine en cristaux assez nets et assez volumineux pour pouvoir être déterminés au goniomètre.

Je vais indiquer dans ce Mémoire les propriétés et le mode de préparation des espèces obtenues par l'évaporation du dissolvant alcalin.

Péridot.

J'ai fait chauffer ensemble dans un creuset de platine :

Silice.....	18gr,00
Magnésie calcinée.....	12,40
Carbonate de potasse.....	40,00

La matière était bulleuse, opaque et mal fondue, elle était fortement déliquescente à l'air humide. Cette matière, placée dans une capsule de platine un peu profonde, a été exposée dans un des moufles du four à cuire les boutons pendant cinq jours consécutifs. La capsule était remplie d'une matière vitreuse transparente, au fond de laquelle

on distinguait très-nettement des cristaux allongés et diaphanes.

Ces cristaux s'isolent aisément de la masse vitreuse par l'action des acides étendus et froids qui attaquent le verre avec formation de silice gélatineuse. On enlève la silice par la potasse liquide, et l'on obtient des cristaux isolés, incolores et transparents, dont j'ai pu aisément déterminer la forme et mesurer les angles.

Leur densité a été trouvée égale à 3,237 à la température de 22 degrés. J'avais trouvé précédemment 3,27 pour la densité des cristaux de péridot obtenus par l'acide borique. Celle des cristaux naturels de péridot, qui contiennent toujours plus ou moins d'oxyde de fer, varie, d'après Stromeyer, entre 3,338 et 3,344.

Ces cristaux sont très-aplatis et allongés suivant la face g^1 parallèle à la petite diagonale de la forme primitive. Ils présentent, en outre, les modifications e^1, $e\frac{1}{2}$, h^1 parallèle à la grande diagonale de la base du prisme, les faces du biseau g^3 et celle du biseau a^1. Voici les angles observés, mis en regard de ceux qui sont rapportés dans le *Traité de Minéralogie* de M. Dufrénoy :

	Angles observés.	Angles du péridot. (Dufrénoy.)
g^1 sur $e\frac{1}{2}$	132°.55′	133°.5′
g^1 sur e^1	114.52	115.4
g^1 sur g^3	139.20	139.6
g^1 sur h^1	90.00	90.0
g^1 sur a^1	90.00	90.0
a^1 sur a^1	76.15	76.8

Les cristaux de péridot obtenus par l'acide borique présentent seulement les faces g^1, g^3, e^1. Voici les angles mesurés :

$$g^1 \text{ sur } g^3 = 139^\circ\, 10',$$
$$g^1 \text{ sur } e^1 = 115.00.$$

On voit, d'après ces mesures, que les cristaux obtenus sont identiques avec le péridot Si O, Mg O. Or, dans le mélange qui a été préparé, l'oxygène de la silice et l'oxygène de la magnésie étaient entre eux dans le rapport de 2 à 1. La moitié de la silice reste donc en combinaison dans la masse vitreuse dont voici la composition :

		Oxygène.
Silice.....	47,70	24,78
Magnésie.....	22,02	8,52
Potasse.....	29,72	5,03
Matière inattaquée.....	0,56	
	100,00	

Si l'on compare les résultats de cette analyse avec la composition du mélange employé, on voit qu'une partie de la magnésie a dû se séparer de la masse fondue, et que la majeure partie de la potasse s'est déjà volatilisée. Le verre qui reste n'est pas altérable à l'air, mais il s'attaque assez aisément, quoique partiellement, par l'eau bouillante. Il ne renferme pas tout à fait deux fois autant d'oxygène dans la silice que dans les deux bases réunies.

Les résultats de l'expérience que je viens de décrire diffèrent essentiellement des phénomènes bien connus de la dévitrification. Celle-ci s'opère, comme on sait, au milieu d'une masse de verre un peu ramollie, mais non fondue, et les cristaux qui se séparent, et dont la forme et la composition n'ont pas encore été jusqu'ici très-nettement déterminées, diffèrent peu par leur constitution chimique de la masse du verre qui les entoure. Ici, au contraire, les cristaux de péridot sont tout à fait infusibles, ils se produisent au milieu d'une masse complétement liquide, et leur composition les distingue très-nettement de la matière vitreuse qui les enveloppe.

Pérowskite.

Le mélange suivant a été exposé pendant trois jours dans

les moufles à boutons :

	gr
Silice	10,00
Oxyde de titane	10,00
Chaux caustique	7,50
Carbonate de potasse	30,00

On a trouvé dans la capsule de platine une masse vitreuse bien transparente au fond, et sur les parois de petits cristaux jaunes et transparents. On a isolé facilement ceux-ci par les acides faibles et la potasse. On reconnaît aisément leur forme : ce sont des cubes tronqués légèrement sur les douze arêtes. La densité prise sur des cristaux triés avec soin a été trouvée égale à 4,10.

J'ai déterminé leur composition en les traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique concentré et bouillant, évaporant à sec et reprenant par l'acide chlorhydrique froid. Après deux traitements, tout s'est dissous. La matière analysée ne contenait donc pas de silice. J'ai précipité l'oxyde de titane par l'ammoniaque, puis la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxyde de titane a été redissous deux fois sur le filtre et précipité de nouveau par l'ammoniaque, afin de retrouver les petites quantités de chaux qu'il avait entraînées pendant la précipitation. J'ai trouvé ainsi pour la composition des cristaux, dans une analyse faite sur 0gr,321 de matière :

Acide titanique	60,2
Chaux	39,1
	99,3

Ces nombres correspondent à la formule TiO^2, CaO qui donne :

Acide titanique	514	59,5
Chaux	350	40,5
	864	100,0

Le titanate de chaux existe dans la nature. On l'a ren-

contré dans l'Oural, et M. G. Rose, qui a décrit cette espèce, lui a donné le nom de *pérowskite*. On vient de la rencontrer récemment au *Kaisersthal*, d'après une communication qui m'a été faite par M. Daubrée. Elle se présente en cristaux dont la forme dominante est le cube modifié sur les angles et sur les arêtes par un grand nombre de petites facettes. La pérowskite naturelle a pour densité 4,02, et son analyse a donné à M. H. Rose :

Acide titanique.....	59,00	58,96
Chaux.....	36,76	39,20
Oxydes de fer et de manganèse.	4,79	2,06
Magnésie.....	0,11	»
	100,66	100,22

Il y a donc identité entre l'espèce naturelle et le produit obtenu artificiellement.

Nous verrons dans le Mémoire suivant la pérowskite se produire dans des conditions qui se rapprochent davantage de celles qui ont présidé à sa formation dans les opérations naturelles.

Rutile.

En chauffant ensemble dans le four à porcelaine, sur une feuille de platine,

	gr
Silice.....	5,00
Oxyde de titane.....	5,00
Peroxyde de fer.....	5,00
Carbonate de soude.....	12,00

j'ai obtenu une matière cristallisée qu'on sépare de la pâte dans laquelle elle est engagée en traitant celle-ci par l'acide chlorhydrique, puis par la potasse liquide. Il reste des cristaux d'un beau rouge, transparents, d'un grand éclat, dont la densité a été trouvée égale à 4,26 et qui paraissent identiques, par leur forme comme par leur densité, avec le rutile. Je n'en ai pas fait l'analyse.

Le rutile a cristallisé au milieu d'une pâte formée d'un silicate de fer et de soude. Il est remarquable qu'il ne se soit pas formé de titanate de fer dans ces conditions.

Glucine.

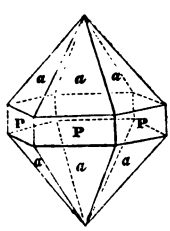
Si l'on expose à une haute température, dans une capsule de platine, un mélange de silice, de glucine et de carbonate de potasse dans les proportions de

Glucine.....	16gr,00
Silice.....	20,00
Carbonate de potasse.....	70,00

on observe d'abord la vaporisation de l'excès d'alcali, puis la formation d'une matière vitreuse transparente. Le mélange avait été calciné d'abord au creuset de platine à la chaleur rouge avant d'être introduit dans le moufle de M. Bapterosses. Des cristaux de glucine se forment et se développent au bout de quelques jours au milieu de la masse vitreuse qui reste entièrement liquide. On les isole aisément en traitant la matière restée dans la capsule par de l'acide chlorhydrique étendu, puis par la potasse pour dissoudre la silice gélatineuse. La glucine reste en cristaux plus ou moins volumineux et dans un état complet de pureté.

La glucine se présente sous forme de prismes hexagonaux réguliers qui sont surmontés d'une pyramide à six faces placées sur les arêtes de la base du prisme. Je n'ai observé aucune modification sur les angles de la base du prisme.

J'ai mesuré sur plusieurs cristaux l'angle du pointement *a*



sur les pans latéraux P; la moyenne de ces déterminations m'a donné

P sur $a = 151°22'$,

a sur a par-dessus P $= 122°44'$.

Un grand nombre des cristaux obtenus présentent une circonstance intéressante au point de vue de la juxtaposition des lames cristallines. Le prisme à six faces est très-surbaissé, les faces du pointement sont discontinues et laissent apercevoir un vide de forme tétraédrique présentant une série de gradins respectivement parallèles aux trois côtés du triangle qui constitue la face du pointement. On voit clairement, par cette disposition, que les arêtes du pointement se forment les premières dans la cristallisation et que les molécules viennent ensuite combler le vide régulier qu'elles laissent entre elles. J'ai remarqué, du reste, le même fait dans la cristallisation du spinelle. Les faces de l'octaèdre m'ont présenté souvent un vide tétraédrique, dont la base était formée de trois côtés parallèles à ceux de la face de l'octaèdre et semblablement disposés.

Je n'ai observé sur les cristaux de glucine aucun indice d'un clivage rhomboédrique.

La densité des cristaux de glucine a été trouvée égale à 3,058 à la température de 18 degrés.

Leur dureté est comparable à celle du corindon. Ils rayent très-facilement le quartz et nettement l'émeraude.

La glucine cristallisée est inattaquable par tous les acides, sauf par l'acide sulfurique concentré et bouillant qui en dissout un peu. Elle ne s'attaque pas par fusion avec le carbonate de soude. Elle se dissout au rouge naissant dans le bisulfate de potasse sans laisser aucun résidu.

L'examen des formes cristallines de la glucine nous conduit à rechercher si elle se rapproche de l'alumine, du fer oligiste et du sesqui-oxyde de chrome, et si l'on doit admettre pour sa formule Gl^2O^3, avec Berzelius, ou GlO, comme M. Awdejew l'a récemment proposé.

Les cristaux d'alumine dérivent, comme on sait, d'un rhomboèdre sous l'angle de 86° 5′. Ils présentent trois clivages parallèles aux faces de la forme primitive. Mais les formes semblables à celles des cristaux de glucine se montrent fréquemment dans les cristaux de corindon. Le dodécaèdre à triangles isocèles, dont la notation des faces est e^3, et que l'on rencontre très-souvent sur les cristaux naturels, est isomorphe avec le dodécaèdre *a* des cristaux de glucine. On a, en effet,

Cristaux de glucine.	Cristaux de corindon.
a sur *a* par-dessus P = 122° 44′,	e_3 sur e_3 = 122° 20′.

La différence entre les deux angles est seulement de 24 minutes; elle est assez faible pour qu'on puisse considérer l'alumine et la glucine comme isomorphes. Le même angle dans les cristaux de fer oligiste a pour mesure 122° 12′.

Une autre circonstance vient également à l'appui de la formule $Gl^2 O^3$: c'est que, dans cette hypothèse, le volume atomique de la glucine se trouve très-voisin de celui de l'alumine. Admettons 4,00 pour la densité de celle-ci, on trouvera que son volume atomique est égal à 160. Celui de la glucine serait égal à 155, en admettant $Gl^2 O^3$ pour la formule de cette terre et 474 pour son poids atomique.

Si l'on admettait, au contraire, Gl O pour la formule de la glucine, son volume atomique serait 51,8. Celui de la magnésie, que nous prenons comme type des bases à 1 atome d'oxygène, est égal à 68,9 en admettant le nombre 3,63 pour la densité de la magnésie cristallisée, comme nous le verrons plus loin (page 213). Les deux volumes atomiques sont donc très-différents l'un de l'autre. D'ailleurs la forme des oxydes du groupe magnésien appartient au système cubique.

La glucine se rapproche donc, par sa forme cristalline et par son volume atomique, des oxydes à 2 atomes de métal pour 3 d'oxygène.

Une difficulté se présente toutefois. Les combinaisons de deux corps isomorphes de même formule et de constitution chimique semblable ont constamment la même forme que les corps constituants. La cymophane, qui est un aluminate de glucine, devrait donc avoir une forme cristalline semblable à celles de l'alumine et de la glucine. Or, il n'en est pas ainsi. On sait que la cymophane cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit.

Platine.

J'ai observé plusieurs fois, dans les expériences dont je viens de soumettre les premiers résultats à l'Académie, la formation de cristaux de platine très-brillants, sous forme d'octaèdres réguliers groupés à la façon des cristaux de cuivre natif. Ces cristaux sont déterminables à la loupe.

On peut, je crois, expliquer leur formation de la manière suivante : L'action des alcalis sur le platine au contact de l'air donne lieu à des platinates alcalins qui se décomposent ensuite par l'action du sable siliceux sur lequel est posée la capsule, en sorte que le platine cristallise au milieu du silicate alcalin qui s'est formé.

X.

Sur la précipitation par voie sèche.

Les analogies si prononcées que j'avais observées entre la voie humide et la voie sèche dans les phénomènes que présente la cristallisation par évaporation, m'ont conduit à employer un autre procédé de cristallisation complétement différent de ceux où l'on utilise l'évaporation du dissolvant.

Les chimistes obtiennent, comme on sait, un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant d'une dissolution saline par une base plus énergique. Si plusieurs oxydes sont en même temps en dissolution, il arrive souvent qu'on précipite de véritables combinaisons de ces oxydes, soit entre eux, soit avec la base forte qui sert de précipitant. J'ai pensé qu'un procédé analogue pourrait être mis en pratique dans les opérations de la voie sèche, en substituant aux solutions aqueuses des silicates ou des borates en fusion. Les premiers résultats obtenus dans cette direction nouvelle m'ont paru assez intéressants pour être communiqués à l'Académie. En faisant agir la chaux à la chaleur blanche sur des silicates et des borates en fusion, j'en ai précipité, à l'état de cristaux parfaits ou à l'état cristallin, la magnésie, les protoxydes de cobalt et de nickel, et le fer oxydulé. En agissant sur des silicates de composition plus complexe, j'ai précipité, au lieu d'un seul oxyde, des combinaisons des oxydes en dissolution dans ce silicate, soit entre elles, soit avec la chaux. J'ai obtenu ainsi, par l'action de la chaux sur des matières entièrement vitreuses, le titanate de chaux ou pérowskite et des combinaisons cristallines analogues aux minéraux de la classe des tantalites et du pyrochlore.

Je vais indiquer dans ce Mémoire les propriétés des espèces obtenues par le procédé de la précipitation, et je ferai ressortir l'intérêt que présente, suivant moi, l'étude de ces réactions au point de vue de la formation d'un grand nombre de minéraux et de gîtes métallifères auxquels on s'accorde généralement à attribuer une origine ignée. Les expériences consignées dans ce Mémoire montreront, ce me semble, sous un jour entièrement nouveau les relations de contact qui existent entre diverses masses minérales, relations qui ont été signalées dans un grand nombre de cas, sans que les causes qui me paraissent les avoir produites aient été clairement indiquées.

Magnésie.

On obtient la magnésie cristallisée quand on décompose par la chaux, à une température très-élevée, le borate de magnésie ou le borate de magnésie et de soude qu'on prépare en fondant la magnésie avec son poids de borax.

On peut faire cette opération soit dans des capsules de platine, soit dans des creusets brasqués.

Les expériences où je me suis servi de capsules de platine ont été faites dans les moufles de M. Bapterosses. On faisait fondre d'abord le mélange de magnésie et d'acide borique, ou de magnésie et de borax, puis on plaçait par-dessus un ou deux fragments de chaux provenant de la calcination d'un poids connu de marbre blanc très-pur, et l'on abandonnait le tout à la chaleur blanche pendant quelques jours.

Quand j'ai employé des creusets brasqués, j'ai fait l'opération dans les fours à porcelaine de Sèvres.

Les proportions qui m'ont le mieux réussi dans ces expériences sont les suivantes :

	gr
Borax fondu.....	2,00
Magnésie.....	2,00
Marbre blanc.....	1,00
Acide borique fondu....	3,00
Magnésie.....	4,00
Marbre blanc..... .	2,00

Si l'on introduisait une proportion plus forte de marbre, la magnésie se précipiterait d'une manière plus confuse, et il deviendrait difficile de l'isoler et d'observer sa forme cristalline.

Les cristaux de magnésie s'observent surtout dans les géodes. Ils sont parfaitement transparents et incolores, et possèdent un assez grand éclat. Leur forme peut se distinguer ordinairement avec la loupe; elle présente réunies les faces du cube et de l'octaèdre régulier. Mais l'octaèdre régu-

lier est le plus souvent la forme dominante. Ces cristaux rayent aisément le verre.

On éprouve des difficultés assez grandes pour isoler les cristaux de la pâte dans laquelle ils sont disséminés. J'ai réussi cependant à obtenir la magnésie à l'état de pureté en traitant la masse contenue dans la capsule par de l'acide nitrique extrêmement faible et à froid. On ajoute quelques gouttes d'acide quand la réaction de la liqueur devient alcaline. Les borates se dissolvent, et il se sépare un sable cristallin qu'on lave et qu'on dessèche.

Les cristaux qu'on obtient ainsi sont souvent arrondis sur les angles par suite de l'action prolongée de l'acide nitrique. On reconnaît cependant encore aisément leur forme générale sous le microscope. Leur densité à 17 degrés a été trouvée égale à 3,636. Ils se dissolvent aisément dans les acides concentrés et chauds, et la liqueur ne renferme que de la magnésie.

Pour m'assurer que les cristaux étaient formés uniquement de magnésie, j'en ai pris $0^{gr},216$ que j'ai dissous dans l'acide sulfurique étendu. La liqueur ayant été évaporée à siccité, puis le résidu calciné au rouge naissant, j'ai obtenu

Pour le poids des sulfates..... $0^{gr},638$

On aurait dû trouver, si la magnésie avait été absolument pure,

Sulfate de magnésie..... $0^{gr},648$

Le sulfate obtenu a été imprégné d'alcool auquel on a mis le feu, aucune réaction d'acide borique ne s'est manifestée; tout s'est dissous dans l'eau, et la liqueur, à laquelle on avait ajouté du chlorhydrate d'ammoniaque, n'a pas donné de trouble par l'oxalate d'ammoniaque.

Les cristaux examinés n'avaient donc retenu ni acide borique, ni chaux. Ils consistaient en magnésie absolument pure.

En examinant ces petits cristaux sous le microscope

polarisant, on n'aperçoit aucune coloration quand ils sont traversés par un faisceau blanc polarisé. L'interposition d'une lame sensible de quartz a donné, avec une position convenable de l'analyseur, la teinte dite de passage, qui n'a été nullement modifiée par l'interposition des cristaux. Cette expérience confirme les résultats de leur examen cristallographique, et montre qu'ils appartiennent bien au système régulier.

En ajoutant une très-petite quantité d'oxyde de cobalt aux matières employées pour la préparation de la magnésie, j'ai obtenu des cristaux microscopiques transparents, d'un beau rose, et qui affectent la forme du cube avec les faces de l'octaèdre tronquant ses angles.

La magnésie cristallisée a été récemment trouvée par M. Scacchi dans certaines roches calcaires et dolomitiques de la Somma. Elle y est associée à du pléonaste et à du péridot blanc. M. Scacchi a donné à cette nouvelle espèce le nom de *périklase*, à cause de la facilité avec laquelle les cristaux se clivent suivant trois directions rectangulaires. Les cristaux affectent la forme de l'octaèdre régulier. Ils sont le plus souvent d'un vert foncé. Leur densité égale 3,75. Leur analyse, faite par M. Scacchi et par M. Damour, a montré qu'ils étaient composés de magnésie associée à sept ou huit centièmes d'oxyde de fer.

Les caractères de la périklase sont très-voisins de ceux qui ont été signalés tout à l'heure pour la magnésie cristallisée. La couleur verte des cristaux naturels et la légère différence constatée entre leur densité et celle des cristaux artificiels tiennent évidemment à la présence de l'oxyde de fer dans les premiers.

La cristallisation artificielle de la magnésie me paraît lever les derniers doutes qui existaient encore sur la véritable constitution chimique de la périklase. Quelques minéralogistes persistaient à voir dans la périklase une combinaison définie d'oxyde de fer avec la magnésie. La

ressemblance que présentent toutes les propriétés de cette espèce avec celles de la magnésie pure prouve bien que l'oxyde ferreux est ici à l'état de mélange comme composé isomorphe de la magnésie.

Oxyde de nickel.

J'ai employé, pour préparer l'oxyde de nickel cristallisé, un procédé semblable à celui qui a été mis en pratique pour la magnésie. L'oxyde de nickel a été fondu avec son poids de borax dans une capsule de platine, puis on y a ajouté un fragment de marbre d'un poids égal à celui de l'oxyde de nickel. La capsule est restée deux jours dans le moufle à boutons. On l'a mise ensuite en digestion avec de l'acide nitrique un peu étendu et froid. La liqueur ne contenait que de l'acide borique et de la chaux sans traces de nickel. La totalité de cet oxyde avait été précipitée par une base plus énergique et se déposa sous forme cristalline.

L'oxyde de nickel, préparé comme je viens de l'indiquer, est en petits cristaux très-éclatants, d'un vert sombre, dont la forme, qui paraît semblable à celle des cristaux de magnésie, ne se reconnaît qu'au microscope. Leur densité a été trouvée égale à 6,80 à la température de 12 degrés.

L'oxyde de nickel cristallisé ne s'attaque que par les acides très-énergiques. L'acide nitrique concentré et chaud ne l'attaque pas du tout, et l'acide chlorhydrique à peine. Ils ne se dissolvent bien que dans l'acide sulfurique concentré.

M. Genth a déjà signalé l'oxyde de nickel cristallisé en octaèdres réguliers microscopiques dans les produits du raffinage des cuivres noirs dans les usines du Mansfeld. Ces cristaux s'attaquent très-difficilement par les acides. Aussi on a pu les isoler, au moyen de l'eau régale, des plaques de cuivre noir auxquelles ils adhéraient. Leur densité, d'après M. Genth, est 5,74. Le nombre est bien plus faible que celui que j'ai donné tout à l'heure pour la densité de mes

cristaux. Les autres caractères des cristaux obtenus par la chaux paraissent les mêmes que ceux des cristaux du Mansfeld.

En admettant 6,80 pour la densité de l'oxyde de nickel cristallisé, on trouve pour son volume atomique le nombre 69,0. Le volume atomique de la magnésie est égal à 68,9, c'est-à-dire à peu près identique au précédent.

Oxyde de cobalt.

J'ai suivi, pour obtenir le protoxyde de cobalt cristallisé, la même méthode que pour l'oxyde de nickel. Les cristaux qui se séparent par l'acide nitrique faible ont une forme analogue à celle de l'oxyde de nickel, celle du cubo-octaèdre; mais elle est moins nette, à cause de l'action de l'acide nitrique qui en a arrondi les faces. Ils sont noirs et leur poussière brune. Leur densité, prise sur une petite quantité de matière, a été trouvée égale à 6,52.

Cette expérience va être répétée sur une quantité plus considérable de matière, afin de pouvoir étudier plus complétement les propriétés de l'oxyde de cobalt cristallisé.

Protoxyde de manganèse.

Quand on chauffe au creuset brasqué, à la température du four à porcelaine, un mélange de calcaire et de borate de manganèse, on obtient une matière qui présente çà et là de petits cristaux d'un vert sombre en octaèdres réguliers, qui sont, sans doute, du protoxyde de manganèse. Je ne les ai point encore examinés de plus près.

Oxyde de fer magnétique.

L'action de la chaux sur les silicates de fer par voie sèche est tout à fait comparable à celle que cette base exerce sur les borates de magnésie, de cobalt et de nickel. Elle précipite l'oxyde de fer et le sépare complétement de sa combinaison avec la silice si la chaux a été employée en quantité

suffisante. Si la réaction s'opère au contact de l'air ou dans une atmosphère d'acide carbonique, l'oxyde qui se produit est de l'oxyde magnétique ou du peroxyde de fer, ou un mélange de ces deux oxydes. Il y a tout lieu de croire qu'en agissant dans une atmosphère complétement exempte d'acide carbonique ou d'oxygène, en même temps que de gaz réducteurs tels que l'oxyde de carbone, on parviendrait à obtenir le protoxyde de fer à l'état de pureté.

Je n'ai fait encore que deux expériences sur la décomposition des silicates de fer par la chaux. J'ai employé comme matière ferreuse une scorie d'affinage de la fonte qui présentait des géodes remplies de cristaux semblables à ceux du péridot, et dont la composition chimique se représentait par la formule Si O, Fe O. Cette scorie, fondue dans une capsule de platine, a été traitée par son poids de marbre et chauffée dans le moufle à boutons pendant trois jours consécutifs. La matière retirée du four était noire et métalloïde. Le fragment de calcaire avait disparu. En traitant la masse par l'acide chlorhydrique étendu et froid, on ne dissout que de la silice et de la chaux, ce qui prouve que tout l'oxyde de fer a été séparé de sa combinaison avec la silice. La silice gélatineuse ayant été enlevée ensuite par une solution alcaline, on obtient comme résidu une poudre cristalline entièrement attirable à l'aimant. On reconnaît sous le microscope que cette poudre est formée d'oxyde magnétique en cristaux octaèdres et de peroxyde de fer amorphe, et elle se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et la liqueur renferme un mélange de protoxyde et de peroxyde de fer.

Une seconde expérience a été faite en opérant sur 100 grammes de scories et 100 grammes de marbre en un seul fragment. On avait ajouté 10 grammes de fer métallique à la scorie réduite en poudre, afin de maintenir, autant que possible, le fer à l'état de protoxyde. Le tout a été placé dans une capsule de platine et introduit dans le four

à porcelaine. La capsule a été recouverte par une large tasse de porcelaine renversée, afin d'intercepter, autant que possible, la communication avec l'atmosphère du four. La matière retirée du four était noire et métalloïde comme dans la première expérience. Le calcaire avait été complétement dissous; en traitant par les acides faibles, il s'est séparé un sable cristallin entièrement attirable à l'aimant, à poussière noire, et qui donnait, par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, une solution dans laquelle on reconnaissait la présence des deux oxydes de fer : c'était encore l'oxyde de fer magnétique.

On voit déjà par ces expériences, qui seront poursuivies et répétées, que la chaux précipite l'oxyde de fer contenu dans un silicate en fusion, et que la précipitation peut être complète. Nous ferons ressortir tout à l'heure les conclusions qu'on peut tirer de ce fait pour expliquer l'origine des grands gîtes de fer oxydulé magnétique.

Pérowskite.

Les recherches qui précèdent nous ont montré la chaux précipitant à l'état de pureté divers oxydes de leurs combinaisons avec l'acide borique ou l'acide silicique. Ces réactions de la voie sèche sont très-comparables à celles de la voie humide. Les expériences qu'il nous reste à décrire, et qui donnent naissance à des composés identiques à certains minéraux cristallisés, s'expliquent aussi avec la même simplicité.

J'ai indiqué déjà, dans le Mémoire précédent, un procédé pour faire cristalliser le titanate de chaux ou *pérowskite*. Il consiste, comme on l'a vu, à soumettre à l'action d'une haute température un mélange de silice, de chaux, d'oxyde de titane et d'un excès de carbonate de potasse. Le titanate de chaux cristallise au milieu de la masse vitreuse, par l'exposition prolongée à une température très-élevée.

L'expérience que je vais décrire a de l'analogie avec le

procédé qui précède; mais la théorie m'en semble plus nette.

J'ai commencé par exposer à une haute température, dans le moufle à boutons, un mélange composé de la manière suivante :

Oxyde de titane.....	15gr,00
Silice.....	18,00
Carbonate de potasse....	60,00

La matière est restée quatre jours dans le moufle. Elle était entièrement vitreuse, sans traces de cristallisation. J'ai placé dans la capsule un morceau de marbre blanc pesant 25 grammes. Deux jours après cette addition, la capsule a été retirée du moufle. Elle avait perdu son aspect vitreux. Elle était redevenue opaque et cristalline. Le fragment de calcaire avait conservé à peu près sa forme; mais il avait subi, par l'action du liquide dans lequel il était plongé, un véritable *métamorphisme*. Il renfermait autant de silice et d'oxyde de titane que le reste de la matière.

En traitant la matière contenue dans la capsule de platine successivement par l'acide chlorhydrique étendu et la potasse liquide, on isole un sable cristallin jaunâtre qui est de la *pérowskite*. Les cristaux sont moins gros et les formes moins nettes qu'en opérant par le premier procédé; mais la réaction présente ici un véritable intérêt. La chaux, en agissant sur le verre formé de silice, d'acide titanique et de potasse, en précipite l'acide titanique en se combinant avec lui et formant en même temps un silicate de chaux et de potasse. Ici le corps précipité s'est combiné avec le précipitant.

Pour établir l'identité du sable cristallin obtenu dans l'expérience qui précède avec la pérowskite, j'en ai examiné la forme au microscope. La densité a été trouvée égale à 3,95, nombre bien voisin de 4,02, densité des cristaux naturels. Enfin, j'en ai déterminé la composition en en

attaquant $0^{gr},164$ par l'acide sulfurique concentré et bouillant, et évaporant à siccité; en reprenant par l'acide chlorhydrique et l'eau, tout s'est dissous après deux jours de digestion. Les cristaux ne renfermaient donc pas de silice. L'oxyde de titane a été précipité par l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. En opérant comme je l'ai indiqué à l'occasion des cristaux préparés par l'évaporation du fondant alcalin, j'ai obtenu :

Acide titanique	61,2
Chaux	38,5
	99,7

Cette composition identifie bien la matière avec les cristaux de pérowskite que nous avons décrits dans le Mémoire précédent.

Tantalites.

J'ai fondu ensemble, dans une capsule de platine :

	gr
Tantalite du Connecticut	7,00
Silice	9,00
Carbonate de potasse	20,00

La matière a été exposée dans le moufle à boutons à la chaleur blanche pendant cinq jours. Elle avait produit une masse entièrement vitreuse et transparente, de couleur brune et sans aucun indice de cristallisation. J'y ai ajouté un morceau de marbre pesant 24 grammes. Après deux jours d'exposition à la chaleur blanche, j'ai examiné la matière renfermée dans la capsule; elle avait perdu son aspect vitreux et sa transparence. Le morceau de calcaire s'était enfoncé dans le verre : il avait à peu près conservé sa forme, mais sa nature avait complétement changé. En traitant la matière contenue dans la capsule par l'acide chlorhydrique étendu et froid, elle se désagrége; la liqueur tient en dissolution de la chaux, du protoxyde et du peroxyde de fer.

Il se produit en même temps une abondante gelée de silice qu'on enlève par la potasse. Le résidu se compose d'acide niobique blanc et de petits grains cristallins noirs et très-lourds qu'on sépare par lévigation.

Acide niobique. — L'acide niobique provient à peu près exclusivement de la surface de la capsule. Il formait comme une croûte sous laquelle les cristaux noirs se sont développés. Ceux-ci étaient surtout abondants au milieu du solide qui avait conservé la forme du calcaire introduit.

Pyrochlore. — Le sable cristallin noir n'a qu'un très-faible éclat métallique. En l'examinant sous le microscope, on y reconnaît deux natures diverses de cristaux. Les uns sont noirs et opaques, les autres sont transparents et d'un brun foncé. Ces derniers sont beaucoup moins abondants que les premiers. Les formes sont, du reste, trop peu nettes pour que j'aie pu les déterminer avec certitude.

La densité des cristaux a été trouvée égale à 5,17; mais ce nombre est un peu incertain, en raison de la faible quantité de substance sur laquelle j'opérais.

Les cristaux s'attaquent aisément par fusion avec le bisulfate de potasse. Dans une analyse approximative, faite sur quelques centigrammes de matière, j'ai reconnu qu'ils renfermaient environ 70 pour 100 d'acide tantalique ou niobique, 6 pour 100 de chaux et 24 d'oxydes de fer et de manganèse.

On trouve dans la nature des combinaisons d'acides tantalique et niobique avec les oxydes de fer et de manganèse. Ces minéraux sont les plus communs parmi ceux qui renferment ces deux acides. On trouve aussi un minéral formé essentiellement de tantalate ou de niobate de chaux, qu'on a désigné sous le nom de *pyrochlore*, et qui cristallise dans le système régulier comme la pérowskite.

Les cristaux qui ont été obtenus dans l'expérience précédente me paraissent un mélange de tantalite et de pyrochlore.

Je vais répéter ces premiers essais pour obtenir des espèces tout à fait pures, et chercher à éclaircir les questions qui se rattachent à la composition des minéraux tantalifères.

Les réactions qui ont donné naissance aux composés dont il vient d'être question s'expliquent de la même manière que celles qui ont produit le titanate de chaux. La sursaturation du silicate d'acide tantalique d'oxyde de fer et d'alcali par la chaux détermine la précipitation de l'acide tantalique et de l'oxyde de fer, et la combinaison des matières précipitées avec une certaine proportion du corps précipitant.

Les réactions qui viennent d'être exposées ont montré de nouvelles analogies entre les phénomènes chimiques de la voie sèche et ceux de la voie humide. La chaux, qui précipite à froid certains oxydes de leurs dissolutions salines, les déplace également par la voie sèche dans leurs combinaisons avec les acides borique et silicique. Cette affinité prépondérante de la chaux se manifeste donc à des températures très-différentes l'une de l'autre.

Ces premières applications de la méthode par précipitation ne sont, du reste, qu'un point de départ pour de nouvelles expériences. Il faut arriver à reconnaître d'une manière certaine, pour les diverses bases, les effets produits par les affinités respectives de chacune d'elles à de hautes températures. Il faut aussi arriver à déterminer l'état de saturation des silicates et des borates au moment où ils abandonnent une ou plusieurs des bases qui se trouvaient en combinaison. Il faudra constater également les cas où la précipitation sera complète et ceux où elle ne sera que partielle par suite de la formation d'un sel double. C'est ainsi que j'ai reconnu, pour le dire en passant, que le pyroxène $CMgS^4$ n'éprouvait aucune altération quand on le fondait

en contact avec la chaux ; et cette expérience explique bien les associations si fréquentes du pyroxène et de l'amphibole avec les calcaires dans les terrains métamorphiques.

Ces études nous donneront, je l'espère, des notions nettes sur la constitution des matières vitreuses et sur les conditions de leur passage à l'état cristallin.

Outre l'intérêt purement chimique qui s'attache à la continuation de ces recherches, il est un autre ordre de considérations sur lesquelles je dois appeler quelques instants l'attention de l'Académie.

Les géologues admettent généralement l'hypothèse d'une fluidité interne du globe terrestre. L'accroissement graduel qu'on observe dans la température du sol à mesure qu'on s'enfonce, l'existence des phénomènes volcaniques viennent donner à cette opinion presque tous les caractères de la certitude. Bien des faits prouvent, en outre, que la partie liquide interne du globe exerce une action incessante sur les matériaux de la croûte solidifiée. Cela est de toute évidence pour les terrains traversés par les cheminées volcaniques. Les observations géologiques établissent également que les masses de matières éruptives, de roches ignées, qui ont traversé à diverses époques les terrains stratifiés, ont exercé sur leur texture, sur la nature des minéraux qu'ils renferment, sur leur composition chimique une action des plus énergiques dont on a exprimé l'effet par le mot de *métamorphisme*. Quand on peut observer, et cela arrive souvent, la roche métamorphique et la roche à l'état naturel sur le prolongement l'une de l'autre, se liant par un passage graduel, on reconnaît aisément que la chaleur seule ne pourrait pas produire les modifications observées dans la nature de la roche. De nouveaux éléments ont été introduits, par des actions chimiques énergiques, dans la roche métamorphosée ; d'autres en ont été séparés. Des roches calcaires ont été non-seulement transformées en calcaire saccharoïde, mais encore en gneiss ou en schiste micacé.

On a remarqué de plus que la plupart des espèces minérales de formation ignée appartiennent à ces zones de contact entre les roches éruptives et les terrains dans lesquels elles se sont insinuées. Des gîtes métallifères importants, et qui n'affectent pas la forme des filons ordinaires, existent souvent le long de ces lignes de jonction. C'est le mode de gisement des masses de fer oxydulé en Suède, dans l'Oural, à l'île d'Elbe. Elles se trouvent presque constamment en contact ou intercalées avec des roches calcaires métamorphiques dont la chaux a en grande partie disparu et à peu de distance des roches d'origine ignée.

Si des roches calcaires se sont trouvées pendant un long espace de temps en contact avec des roches silicatées à l'état de fusion, ainsi que cela paraît constaté par un grand nombre d'observations géologiques, il a dû se produire, outre la fusion du carbonate de chaux, des réactions chimiques entièrement comparables à celles que j'ai signalées dans ce Mémoire. La chaux et la magnésie ont amené d'abord la saturation des silicates en fusion et ensuite la précipitation des bases moins énergiques qu'ils renfermaient, isolées ou combinées les unes avec les autres. Les aluminates, les titanates, les chromates naturels doivent peut-être leur origine à ces réactions qui peuvent être accompagnées de la cristallisation de silicates calcaires et magnésiens. Les dégagements si abondants d'acide carbonique, qui signalent partout l'activité volcanique, semblent indiquer la réaction réciproque de roches silicatées en fusion sur des matériaux calcaires, et, par conséquent, la continuation des phénomènes métamorphiques à l'époque actuelle. La formation des gîtes de fer magnétique, la présence du fer oxydulé et du fer titané dans les basaltes et dans les roches voisines de l'état de saturation me paraissent pouvoir être attribuées à des causes analogues. Il y a tout lieu de penser que la *précipitation par voie sèche* a joué et joue encore un rôle important dans la formation d'un grand nom-

bre de gîtes minéraux et de minéraux cristallisés. Je me contente aujourd'hui de ces premiers aperçus, bien convaincu que la considération de ces réactions nouvelles, appliquée à l'étude des conditions dans lesquelles s'est opérée la cristallisation des minéraux, conduira à des résultats importants sur leur origine. La géologie et la chimie se prêtent ainsi un concours mutuel. Tantôt, guidé par des considérations purement géologiques, on arrive à reproduire artificiellement les conditions dans lesquelles on suppose que certains minéraux se sont formés; tantôt, au contraire, on part de faits et de considérations chimiques pour arriver à l'explication des résultats constatés par les géologues. C'est cette dernière marche que j'ai suivie dans ce Mémoire. Gardons-nous de proscrire l'une ou l'autre des deux méthodes. Toutes deux sont utiles aux progrès des deux belles sciences qui se trouvent ainsi rapprochées.

DEUXIÈME DIVISION.

PROCÉDÉS DIVERS D'ANALYSE CHIMIQUE.

I.

Moyen de reconnaître la présence du sélénium dans le soufre.

Le procédé qui suit me paraît très-sensible pour reconnaître la présence du sélénium dans le soufre : on chauffe le soufre en fleur avec un excès de peroxyde de manganèse; il suffit de recueillir dans l'eau les gaz qui se dégagent. En agitant la dissolution d'acide sulfureux avec du peroxyde de manganèse, son odeur disparaît. Quand il y a du sélénium dans le soufre employé, la liqueur exhale alors une odeur très-forte de radis. Il paraîtrait que le sélénium passe dans cette réaction à l'état d'oxyde qui peut coexister dans la même dissolution avec l'acide sulfureux. Ce fait ne présente rien d'étonnant, puisque l'acide sélénique lui-même n'est pas décomposé par l'acide sulfureux. Avec 10 grammes de soufre dans lequel on ne constaterait pas la présence du sélénium par les moyens ordinaires, on peut communiquer une odeur très-forte de sélénium à un demi-litre d'eau; cette odeur persiste à l'air pendant un temps assez long.

II.

Nouveau moyen d'analyser les minerais de manganèse.

Ayant à analyser un minerai de manganèse, j'ai employé, pour doser l'oxygène correspondant au chlore dégagé par l'acide chlorhydrique, un procédé d'une exécution facile et qui me paraît susceptible d'une grande exactitude. Il consiste à recevoir le chlore dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le minerai, dans une dissolution d'acide sulfureux bien dépouillé d'acide sulfurique, et à doser au moyen du chlorure de barium l'acide sulfurique qui se produit dans cette opération. On place 1 gramme du minerai à essayer réduit en poudre grossière au fond d'une petite fiole; on verse par-dessus une quantité convenable d'acide chlorhydrique pur, puis on adapte à la fiole un tube deux fois recourbé dont la longue branche vient plonger dans une dissolution d'acide sulfureux contenu dans un ballon à fond plat de $\frac{1}{4}$ litre environ, et qu'on remplit à peu près aux deux tiers. On peut faire dégager le chlore très-rapidement; l'absorption du gaz est toujours complète tant qu'il y a de l'acide sulfureux dans la dissolution, ce dont on s'assure facilement en approchant le visage du col du ballon. A la fin de l'opération, quand la liqueur acide commence à perdre sa teinte brune, il faut pousser l'ébullition avec vivacité, pour empêcher qu'il y ait absorption et pour chasser complétement le chlore dégagé. Cela fait, on ajoute du chlorure de barium à la dissolution d'acide sulfureux, et l'on fait bouillir pour chasser tout l'excès d'acide sulfureux; on laisse déposer et on filtre le sulfate de baryte obtenu qui donne la proportion d'oxygène cherchée. Un atome de sulfate de baryte SO^3, $BaO = 1458,09$ correspond à 100 d'oxygène. Le chlore, en agissant sur

l'eau chargée d'acide sulfureux, reproduit l'oxygène que dégagerait le minerai essayé en passant à l'état de protoxyde : or cet oxygène entre évidemment pour 100 parties sur les 1458,09 de sulfate de baryte produit, et j'ai d'ailleurs constaté qu'il ne se formait jamais d'acide hyposulfurique dans cette réaction, quel que fût l'excès d'acide sulfureux; en traitant par l'acide chlorhydrique la liqueur débarrassée du sulfate de baryte, évaporant à siccité et reprenant par l'eau, il ne restait pas de traces de sulfate de baryte.

Les avantages de ce procédé me paraissent être les suivants : 1° on peut s'assurer à chaque instant que l'opération marche bien, que la totalité du chlore est absorbée et qu'il ne s'en perd aucune parcelle par le bouchon; 2° l'attaque du minerai est toujours complète dans très-peu de temps; 3° enfin le mode employé présente un autre avantage sur celui qui consiste à faire digérer le minerai de manganèse avec l'acide sulfureux lui-même; en effet, dans ce dernier cas, l'action est souvent très-lente, et l'on dose en outre avec l'oxygène du manganèse, l'oxygène qui fait passer l'oxyde de fer à l'état de protoxyde, ce qui ne donne pas la valeur exacte du minerai par rapport au chlore qu'il peut produire. Enfin, dans ce procédé, on forme une grande quantité d'hyposulfate de manganèse, dont la décomposition est longue et difficile.

Au lieu d'employer de l'acide sulfureux récemment préparé, on peut se servir de dissolutions un peu anciennes et qui contiendraient par conséquent un peu d'acide sulfurique; il suffit, pour cela, de mêler avec la dissolution une certaine quantité de chlorure de barium : il en résulte qu'à mesure que l'acide sulfureux absorbe de l'oxygène par le contact de l'air, il se précipite du sulfate de baryte. Quand on veut s'en servir, on décante la liqueur claire; on fait passer alors le chlore dans une dissolution d'acide sulfureux mêlée de chlorure de barium : chaque bulle de chlore donne lieu à un trouble de sulfate de baryte.

Enfin, dans le cas où il y aurait absorption de l'intérieur du ballon dans la petite fiole, ce qu'on évite facilement, l'opération ne serait pas encore manquée. Il suffirait de réunir la liqueur contenue dans la fiole à celle que renferme le ballon; mais il faudrait alors déduire du poids du sulfate de baryte obtenu : 1° la gangue mêlée au minerai, et 2° la proportion de sulfate de baryte correspondant à l'oxygène qui ferait passer le protoxyde de fer à l'état de peroxyde; 100 de peroxyde de fer donnent 149 de sulfate de baryte; 1 atome de peroxyde de fer donne 1 atome de sulfate de baryte.

III.

Seconde méthode d'analyser les minerais de manganèse.

On peut aussi doser l'oxygène d'un minerai de manganèse, par un procédé commode et économique, en traitant par l'acide chlorhydrique pur et convenablement étendu un mélange du minerai à essayer et de fleur de soufre bien lavée à l'eau bouillante. On mêle 3 à 5 grammes de minerai avec le double de fleur de soufre. On introduit le tout dans un ballon à fond plat de $\frac{1}{4}$ litre, qu'on remplit aux deux tiers d'acide chlorhydrique étendu de six à huit fois son poids d'eau, puis on fait bouillir la liqueur à gros bouillons. La vapeur d'eau qui se dégage n'a presque pas de réaction acide dans le commencement de l'opération. On reconnaît à son odeur qu'elle entraîne une petite quantité de soufre. A un certain degré de concentration, variable suivant la nature du minerai essayé, sa dissolution s'opère sans qu'il se dégage de chlore, et il se forme une quantité d'acide sulfurique correspondante à l'oxygène de l'oxyde de manganèse.

Si le minerai est mélangé de peroxyde de fer, il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans que le soufre le ramène au minimum d'oxydation. S'il renferme de la baryte, elle se trouve avec le soufre et l'argile dans le résidu, combinée avec une certaine partie de l'acide sulfurique produit. Alors il convient de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de barium dans le vase même où l'on a opéré. Le précipité, grillé et calciné, donne le sulfate de baryte augmenté de la proportion d'argile contenue dans le minerai. Dans ce cas, il est bon de s'assurer que le soufre employé brûle sans résidu :

1 atome de SO^3, Ba O = 1458,09 correspond à 300 d'oxygène ;
1 gramme de SO^3, Ba O » correspond à 0,2058 d'oxyg.

Certaines précautions sont indispensables pour que l'opération réussisse bien. Quand on essaye des minerais tendres et friables ou des oxydes hydratés que l'acide chlorhydrique attaque très-facilement, il n'est pas nécessaire de les porphyriser, et l'opération marche très-vite sans que les vapeurs exhalent la moindre odeur de chlore.

Mais si la cohésion, si la nature du minerai s'opposent à ce qu'il se dissolve facilement dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, il arrive que le point d'ébullition de la liqueur s'élève au fur et à mesure que l'acide se concentre. C'est seulement à 110 degrés que l'acide chlorhydrique distille sans abandonner une nouvelle quantité d'eau. Or on sait que le soufre fond entre 107 et 108 degrés. Quand la température approche de cette limite, on voit le soufre se rassembler en grumeaux, se séparer du minerai non attaqué et venir nager à la surface de la liqueur. Dans cette circonstance, si la concentration était poussée trop loin, il pourrait se dégager du chlore. Il faut avoir soin, quand on essaye des minerais très-denses, difficilement attaquables, de les porphyriser très-exactement. Lorsqu'on voit le soufre se rassembler en grumeaux, quand les vapeurs deviennent

trop acides, il faut ajouter une nouvelle dose d'acide étendu, et agiter souvent la liqueur. La condition essentielle de succès, c'est que le soufre reste constamment en suspension au milieu de la liqueur bouillante.

A l'aide de ces précautions, j'ai obtenu avec un minerai de manganèse, qui était du peroxyde anhydre cristallisé très-dense, des résultats complétement d'accord entre eux et avec ceux fournis par le premier procédé. Trois opérations successives ont fourni les nombres suivants :

			gr
I. Un gramme de peroxyde cristallisé, exactement porphyrisé, mêlé avec 2 grammes de soufre et traité avec les précautions indiquées, a donné.		sulfate de baryte	0,770
II. Un gramme mêlé avec 3 gr. de soufre		»	0,780
III. Un gramme	»	»	0,780
		Moyenne. . . .	0,777

Un gramme du même minerai a été traité par l'acide chlorhydrique, et le chlore provenant de l'attaque a été reçu dans une dissolution d'acide sulfureux mêlée de chlorure de barium.

On a obtenu, sulfate de baryte $2^{gr},35$. Or $\frac{2,35}{3} = 0^{gr},783$, nombre bien peu différent de $0^{gr},777$.

Le minerai de manganèse de Gy, qui se compose de peroxyde barytique très-tendre et très-friable, a été essayé aussi concurremment par les deux procédés.

Avec l'acide sulfureux, on a obtenu les nombres suivants ;

			gr
I.	Pour 1 gramme,	sulfate de baryte. . .	0,740
II.	»	»	0,730
III.	»	»	0,730
		Moyenne. . . .	0,733

En essayant le même minerai avec le soufre, l'attaque a été complète au bout de peu de temps et dans une liqueur très-étendue. On a obtenu les résultats suivants en retran-

chant du sulfate de baryte le poids de l'argile connu d'avance et en opérant sur 3 grammes avec 5 grammes de soufre :

I.	Pour 3 grammes,	sulfate de baryte..... ...	gr 0,73
II.	»	»	0,73
III.	»	»	0,73
IV.	»	»	0,73

En résumé, le second procédé me paraît plus commode encore que le premier, quand il s'agit de l'essai de minerais dont la dissolution s'opère facilement dans une liqueur acide étendue. Mais l'emploi de l'acide sulfureux sera préféré, je crois, quand les oxydes à essayer ne s'attaqueront facilement que par l'acide chlorhydrique parvenu à un degré plus avancé de concentration.

IV.

Description d'un nouveau procédé d'analyse chimique.

On n'a pas encore cherché à apprécier directement, dans les analyses, la quantité d'oxygène qu'absorbent beaucoup de composés métalliques en se dissolvant dans les acides oxydants les plus employés, tels que l'acide nitrique ou l'eau régale. Cela tient à la difficulté qu'on éprouverait à constater exactement la valeur oxydante de l'acide dont on se sert, et, d'autre part, à la composition variable des gaz qui se dégagent pendant la réaction. Si, au contraire, on connaissait d'avance la quantité d'oxygène que peut céder le dissolvant employé, et si l'on parvenait à doser l'excès d'oxygène dégagé, il est évident qu'on obtiendrait par différence la proportion exacte de ce corps qui a été absorbée par le composé métallique pour sa dissolution. Le procédé

que je vais décrire me paraît réunir ces deux conditions.

On sait que l'acide chlorhydrique dissout les oxydes de manganèse en dégageant une proportion de chlore équivalente à l'oxygène que céderait l'oxyde employé pour passer à l'état de protoxyde. On sait aussi que ce mélange agit sur les mêmes composés métalliques que l'eau régale avec excès d'acide chlorhydrique. Si donc on mêle le corps à essayer avec un poids déterminé d'un peroxyde de manganèse dont on connaîtra d'avance la composition, et si l'on traite le mélange par l'acide chlorhydrique pur, en dosant la proportion de chlore dégagée, et la retranchant de celle qu'aurait donnée l'oxyde de manganèse essayé seul, on obtiendra par différence la quantité qui a été absorbée, et par suite son équivalent en oxygène.

Le dosage du chlore dégagé peut se faire par différentes méthodes déjà employées pour l'analyse des minerais de manganèse. Ainsi l'on pourra recueillir le chlore gazeux, ou bien le faire réagir sur l'ammoniaque liquide en mesurant le gaz azote, dont le volume est le tiers seulement du volume de chlore qui l'a produit. Mais l'emploi de ces méthodes pneumatiques n'est pas sans difficultés, et exige toujours une série de corrections relatives à la température, à la pression et à l'état hygrométrique des gaz. Il me paraît préférable de recueillir le chlore dans une dissolution bien claire d'acide sulfureux mêlé de chlorure de barium, procédé que j'ai décrit précédemment (page 227). Le sulfate de baryte, qui est le résultat de la réaction du chlore sur la dissolution, sert à doser l'oxygène correspondant.

Voici comment on peut exécuter cette opération : On porphyrise exactement la substance à essayer, surtout quand il est difficile de l'attaquer, et on la mêle avec un poids déterminé d'oxyde de manganèse aussi en poudre fine. On sait à peu près, à priori, quelle sera la proportion d'oxygène absorbée par le poids du corps soumis à l'essai. En doublant la proportion d'oxyde de manganèse jugée par

approximation suffisante pour fournir l'oxygène nécessaire, on peut être assuré qu'on arrivera à une dissolution complète de la matière métallique. On conduit l'opération à peu près comme s'il s'agissait d'essayer le minerai de manganèse lui-même. Seulement, il est convenable de ménager le dégagement du gaz avec plus de lenteur, pour laisser à la dissolution brune de manganèse le temps d'agir sur la substance essayée. Lorsque la dissolution est achevée, et qu'on a fait passer tout le chlore dans le vase qui renferme l'acide sulfureux liquide, on ajoute à celui-ci un excès de chlorure de barium, on chasse par l'ébullition l'excès d'acide sulfureux, puis on filtre le sulfate de baryte précipité, on le calcine et on le pèse.

1 atome de sulfate de baryte, 1458,09 équivaut à 100 d'oxygène ou 1 atome, et à 442,64 de chlore ou 2 atomes.

1 gramme de sulfate de baryte équivaut à 0^{gr},0686 d'oxygène et à 0^{gr},303 de chlore.

On sait d'avance la quantité de sulfate de baryte qu'aurait produite l'oxyde de manganèse essayé seul. On aura donc par différence celle qui correspond soit au chlore, soit à l'oxygène qui est resté dans la dissolution métallique.

Un gramme de peroxyde de manganèse pur perd 0,18 d'oxygène pour se transformer en protoxyde. Il donnerait 2^{gr},62 de sulfate de baryte.

Ce procédé, dont les résultats m'ont paru très-exacts, me semble susceptible d'applications assez nombreuses dans l'analyse chimique; j'indiquerai particulièrement les suivantes :

1°. En traitant, par la méthode indiquée, un poids déterminé d'un métal peu ou point attaquable par l'acide chlorhydrique, on obtiendra immédiatement la composition du chlorure formé ou de l'oxyde qui reste en dissolution dans l'excès d'acide chlorhydrique. Dans certains cas, il est très-difficile de déterminer cette composition par les moyens

employés jusqu'ici. En effet, il arrive souvent qu'on ne peut pas obtenir le chlorure dans un état de composition constant, soit à raison de sa volatilité, soit à cause du commencement de décomposition que la chaleur lui fait éprouver. Il en est de même de certains oxydes qu'on ne peut pas obtenir parfaitement purs. Je citerai, par exemple, les perchlorures d'or et de platine dont il serait, je crois, très-facile de vérifier la composition à l'aide du procédé que je viens de décrire.

2°. Il en sera de même dans certains cas où il serait impossible de prendre le poids exact de la substance qu'on veut suroxyder, tandis que le dosage du corps oxydé qui se produit peut se faire avec précision. Tous les produits de l'oxydation du phosphore, inférieurs à l'acide phosphorique, peuvent être analysés de cette manière, en dosant l'acide phosphorique qui se produit dans la réaction, et l'oxygène qui a servi à opérer la transformation (1). Le corps qui sert au dosage de l'oxygène pèse quatorze fois et demie autant que lui, ce qui atténue beaucoup les chances d'erreur.

3°. On peut déterminer la proportion relative des deux oxydes de fer en les mêlant avec un excès de peroxyde de manganèse, et traitant par l'acide chlorhydrique. Ce procédé est aussi simple que celui qui consiste à traiter directement la solution chlorhydrique des deux oxydes par l'acide sulfureux, en dosant, à l'aide du chlorure de barium, l'acide sulfurique qui résulte de la transformation du peroxyde de fer en protoxyde. Il est même d'un emploi plus commode quand il s'agit de déterminer les deux oxydes dans un silicate attaquable par l'acide chlorhydrique; car, en traitant directement la solution des deux oxydes par l'acide

(1) Pour analyser l'acide phosphatique, M. Dulong a mesuré le chlore absorbé par une quantité indéterminée de cet acide pour se transformer en acide phosphorique qu'il a dosé. Ce procédé présente une certaine analogie avec celui que je décris.

sulfureux, il devient très-difficile de séparer le sulfate de baryte produit de la silice gélatineuse qui s'y trouve mêlée.

D'ailleurs, il y a certains minéraux dans lesquels le fer paraît être en partie à l'état de peroxyde, en partie à l'état de protoxyde, qui ne sont pas attaquables par l'acide chlorhydrique, tandis qu'ils se dissolvent facilement dans l'eau régale. On n'a alors aucun moyen direct de déterminer la proportion relative des deux oxydes. J'appliquerai cette remarque au wolfram. Vauquelin a analysé une variété de ce minéral, provenant du département de la Haute-Vienne, et il suppose que le fer s'y trouve moitié à l'état de protoxyde, moitié à l'état de peroxyde (*Traité des Essais par la voie sèche,* tome II, page 264). En employant pour eau régale l'acide chlorhydrique agissant sur un mélange de peroxyde de manganèse et du minéral, et procédant comme je l'ai indiqué, on arrivera facilement à la détermination relative des deux oxydes.

Deux atomes de protoxyde de fer $2(FeO) = 878,40$ absorbent 1 atome d'oxygène $= 100$ pour passer à l'état de peroxyde $Fe^2 O^3$.

Ainsi, une différence de 1458,09 dans le poids du sulfate de baryte obtenu correspond à 878,40 de protoxyde de fer.

Un gramme de sulfate de baryte correspondra à $0^{gr},602$ de protoxyde de fer.

4°. On peut vérifier, d'une manière commode, les lois de composition d'un grand nombre de sels métalliques, en comparant la quantité totale d'oxygène absorbée avec celle qui reste combinée à l'élément électro-négatif dans la dissolution. Je rapporterai, pour exemple, l'essai que j'ai fait sur une galène cubique à larges facettes, qui ne renfermait pas sensiblement de substances étrangères.

Le peroxyde de manganèse dont je me suis servi ne renfermait pas de baryte. Essayé seul, il donnait, sur 1 gramme, $2^{gr},35$ de sulfate de baryte, correspondant à $0^{gr},16$ d'oxygène.

Un gramme de galène, exactement porphyrisée, a été mêlé avec 3 grammes de peroxyde de manganèse. Ce mélange a été traité par l'acide chlorhydrique avec les précautions convenables. La galène s'est complétement dissoute sans dépôt de soufre. Le sulfate de baryte provenant de la réaction du chlore en excès sur la dissolution d'acide sulfureux mêlé de chlorure de barium, pesait, après calcination, $3^{gr},19$.

Or les 3 grammes de peroxyde de manganèse, traités seuls par l'acide chlorhydrique, auraient donné $7^{gr},05$ de sulfate de baryte.

La quantité totale d'oxygène absorbée correspond donc à $3^{gr},86$ de sulfate de baryte, et équivaut, par conséquent, à $0^{gr},265$.

D'un autre côté, en précipitant la liqueur plombeuse par le chlorure de barium, j'ai obtenu 0,97 de sulfate de baryte, c'est-à-dire à très-peu près le quart de $3^{gr},86$. Ce rapprochement permettra donc déjà de conclure, indépendamment de toute notion sur la composition des acides du soufre, qu'il y a un rapport simple entre les quantités d'oxygène que prennent le soufre et l'acide sulfureux pour passer à l'état d'acide sulfurique, et, d'autre part, qu'il existe également un rapport simple entre la quantité d'oxygène absorbée par le soufre pour passer à l'état d'acide sulfurique et celle dont le plomb s'est emparé pour se transformer en protoxyde.

Mais si l'on suppose connues la composition du sulfate de baryte et celle des acides du soufre, on pourra dire :

$0^{gr},97$ de sulfate de baryte renferment $0^{gr},331$ d'acide sulfurique composés de $0^{gr},199$ d'oxygène et $0^{gr},132$ de soufre.

Or la quantité totale d'oxygène absorbée est de $0^{gr},265$.

Celle prise par le plomb, pour passer à l'état de protoxyde, sera donc de $0,265 - 0,199 = 0,066$, c'est-à-dire exactement $\frac{1}{3}$ de celle prise par le soufre pour se transformer en acide sulfurique. On sait, d'ailleurs, qu'en évaporant à sic-

cité la dissolution de plomb dans l'acide chlorhydrique, on régénère du sulfate de plomb neutre. Ce sel renferme donc trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base.

5°. Enfin, l'essai d'un composé métallique, à l'aide du procédé que j'ai indiqué, peut toujours servir de vérification à une analyse, lorsque l'on connaît la nature des produits que doivent donner les différents corps soumis à l'attaque d'une eau régale, formée de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique. Ainsi l'on sait que le soufre se trouvera toujours dans la liqueur à l'état d'acide sulfurique, l'arsenic à l'état d'acide arsénique, le fer à celui de peroxyde, etc. La somme des quantités d'oxygène que chacun de ces corps aura dû prendre dans la réaction, devra se trouver sensiblement égale au nombre donné par l'essai. Les produits d'arts provenant du traitement des métaux qu'on retire de leurs sulfures ou arséniures renferment souvent des combinaisons très-variées d'oxydes avec des sulfures. La séparation des divers éléments de ces corps incomplétement oxydés présente des difficultés, et il est évident que la détermination exacte de la totalité de l'oxygène absorbé par le corps pour sa dissolution sera une donnée précieuse dans la discussion des résultats fournis par l'analyse.

V.

Note sur le dosage du manganèse.

On dose généralement le manganèse, dans les recherches analytiques, à l'état d'oxyde rouge. Mais cet oxyde a la propriété d'absorber en refroidissant une certaine quantité d'oxygène et de passer à l'état de sesquioxyde, circonstance qui occasionne quelque incertitude dans le dosage.

Il me paraît préférable de doser constamment le manga-

nèse à l'état de protoxyde, en réduisant les oxydes supérieurs par l'hydrogène. Pour exécuter cette expérience d'une manière commode, j'emploie un creuset de platine dont le couvercle porte une tubulure au centre. On fait arriver dans le creuset un courant d'hydrogène pur et sec par un tube en verre vert d'un diamètre à peu près égal à celui de la tubulure, et l'on chauffe sur la lampe à esprit-de-vin. La réduction est achevée après quelques minutes. On laisse refroidir le creuset en continuant à y faire passer un courant rapide de gaz. L'oxyde de manganèse obtenu se dissout dans l'acide chlorhydrique sans le noircir et sans dégager de chlore.

L'emploi d'un creuset de platine, muni d'un couvercle à tubulure, est extrêmement commode pour beaucoup de recherches analytiques où l'on a besoin de faire réagir des gaz sur des solides. Dans tous les cas où les matières que l'on soumet à l'action du gaz pourraient attaquer le platine, on se servira d'un creuset de porcelaine avec le couvercle en platine. Cet appareil remplace avantageusement les tubes à boules dont l'emploi est embarrassant, soit pour les pesées, soit pour l'introduction des matières.

VI.

Sur un nouveau mode d'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses.

On n'a guère employé, jusqu'à présent, l'hydrogène sulfuré dans les analyses, que pour précipiter certains métaux de leur dissolution dans les acides. Ce corps est, dans bien des cas, un des réactifs les plus exacts et les plus commodes que l'on connaisse. Les faits consignés dans la présente Note montreront qu'il peut également servir avec beaucoup

d'avantage à séparer certains corps les uns des autres en les transformant, par la voie sèche, en sulfures. Il peut arriver alors que l'un des sulfures formés soit inattaquable par les acides à l'exclusion de l'autre. Il peut arriver aussi que l'un des sulfures soit volatil, et se sépare de l'autre au moment de la sulfuration, quand celle-ci s'opère à une température un peu élevée.

J'ai appliqué cette méthode à l'examen de quelques problèmes d'analyse chimique, dont la solution, par les moyens connus jusqu'à présent, n'était pas complétement satisfaisante. Je vais indiquer successivement les résultats obtenus :

1°. *Séparation du manganèse et du cobalt.* — On a proposé un grand nombre de moyens pour séparer ces deux métaux. Le plus exact, d'après M. Henri Rose, consisterait à transformer les deux oxydes en chlorures, en les chauffant dans un courant de gaz acide chlorhydrique, puis à traiter les chlorures à chaud par le gaz hydrogène. Le chlorure de cobalt est seul réduit à l'état métallique, en sorte qu'en reprenant par l'eau, on dissout seulement le chlorure de manganèse. Cette méthode est compliquée et n'est pas tout à fait exacte; il reste toujours un peu d'oxyde de manganèse avec le cobalt.

On a proposé récemment de traiter la solution des deux oxydes dans l'acide chlorhydrique, par un excès de carbonate de baryte, puis de faire passer dans la liqueur ainsi neutralisée un courant d'hydrogène sulfuré qui précipiterait seulement le cobalt à l'état de sulfure. J'ai reconnu que le cobalt se précipitait, à la vérité, avant le manganèse, mais que ce dernier métal était lui-même complétement précipité par l'hydrogène sulfuré, en présence du carbonate de baryte. Ce procédé ne peut donc pas produire de séparation nette entre les deux métaux.

Le procédé que j'ai employé pour résoudre la question est simple et commode. Il est fondé sur ce que le sulfure

cobalt, préparé par voie sèche, ne s'attaque pas du tout par l'acide chlorhydrique étendu et froid, tandis qu'il n'en est pas de même pour le sulfure de manganèse. On opère de la manière suivante : Après avoir pesé le mélange des deux oxydes qu'il s'agit de séparer, on l'introduit dans une nacelle en platine ou en porcelaine, qu'on chauffe au milieu d'un courant d'hydrogène sulfuré. L'action commence déjà à la température ordinaire. Le mélange des deux oxydes s'échauffe considérablement dans le gaz hydrogène sulfuré. On chauffe jusqu'au rouge sombre le tube qui contient les deux oxydes, puis on laisse refroidir les sulfures formés au milieu du courant de gaz. On retire la nacelle du tube, et on la met en digestion à froid dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Le sulfure de manganèse se dissout seul. Après quelques heures de digestion, on filtre. La liqueur étant filtrée, puis bouillie, on précipite par la potasse, et l'on dose l'oxyde de manganèse. Le résidu noir de sulfure de cobalt est repris par l'acide nitrique et la liqueur précipitée aussi par la potasse.

Les expériences qui suivent, permettent d'apprécier l'exactitude du procédé qui vient d'être décrit.

Première expérience. — On a mêlé ensemble :

	gr
Oxyde rouge de manganèse...	0,300
Protoxyde de cobalt.....	0,300

On a dissous les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique, et on a précipité le tout par la potasse. Le précipité a été lavé avec soin et calciné; il pesait, avec les cendres du filtre, 0gr,611.

On l'a traité à chaud par l'hydrogène sulfuré dans une nacelle de porcelaine, puis on a laissé les sulfures formés en digestion pendant douze heures, avec de l'acide chlorhydrique très-étendu et à froid. On a filtré; la liqueur filtrée était parfaitement incolore. Traitée par la potasse, elle a donné 0gr,302 d'oxyde rouge de manganèse.

Le résidu de sulfure de cobalt a été traité par l'acide nitrique qui a dissous tout le cobalt. La liqueur précipitée par la potasse a donné $0^{gr},303$ de protoxyde de cobalt.

L'oxyde rouge de manganèse, essayé au chalumeau avec du borax, a donné une perle tout à fait incolore au feu de réduction, ce qui prouve qu'il ne renfermait pas de cobalt. L'oxyde de cobalt, essayé par le nitre et la potasse, au creuset d'argent, n'a pas donné de traces de la présence du manganèse.

Deuxième expérience. — On a mêlé :

Oxyde rouge de manganèse...	0,481 gr
Protoxyde de cobalt.....	0,090

lesquels, traités comme dans l'expérience précédente, ont donné :

Oxyde rouge de manganèse...	0,486 gr
Protoxyde de cobalt.....	0,092

Je me suis assuré que chacun des deux oxydes était absolument exempt de l'autre.

Troisième expérience. — On a mêlé :

Oxyde rouge de manganèse...	0,023 gr
Protoxyde de cobalt.....	0,980

On a dissous les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique pur, on a précipité par la potasse, etc.; on en a retiré :

Oxyde rouge de manganèse...	0,028 gr
(Le cobalt n'a pas été dosé.)	

L'oxyde de manganèse, essayé au chalumeau avec le borax, a donné une perle parfaitement incolore au feu de réduction. Dissous dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, il a donné une liqueur tout à fait incolore, qui précipitait en jaune-orangé par le sulfhydrate d'ammoniaque. La moindre trace de cobalt aurait noirci ce précipité.

Le léger excédant de poids qui a été constaté dans le dosage du manganèse, et qui s'était montré déjà dans les expériences précédentes, me paraît être dû à la présence d'une petite quantité de corps étrangers dans la solution alcaline dont on se sert pour précipiter le cobalt et le manganèse de leurs dissolutions. On sait quelle difficulté on éprouve à avoir, pour les analyses, des alcalis absolument exempts de silice ou d'alumine. Aussi, les oxydes de cobalt et de manganèse provenant des expériences précédentes laissaient-ils toujours un léger résidu insoluble, quand on les attaquait par l'acide chlorhydrique, après les avoir calcinés et pesés.

Quatrième expérience. — On a traité, comme précédemment,

	gr
Oxyde rouge de manganèse...	0,963
Protoxyde de cobalt.....	0,012

On en a retiré :

	gr
Oxyde de cobalt.....	0,012
(Le manganèse n'a pas été dosé.)	

L'oxyde de cobalt ne retenait pas trace de manganèse.

Les deux dernières expériences montrent que le procédé décrit peut être employé pour séparer exactement le cobalt du manganèse, dans le cas même où l'un des deux métaux est en grand excès par rapport à l'autre. On peut l'appliquer à la recherche directe de l'oxyde de cobalt dans les minerais de manganèse; il suffirait de chauffer ceux-ci dans un courant d'hydrogène sulfuré et de reprendre ensuite par l'acide chlorhydrique très-faible. Tout le cobalt restera dans le résidu insoluble.

2°. *Séparation du manganèse et du nickel.* — Cette séparation s'effectue par le même moyen que celle du manganèse et du cobalt. J'ai pesé :

	gr
Protoxyde de nickel.....	0,179
Oxyde rouge de manganèse....	0,321

Les deux corps ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, précipités ensemble par la potasse, calcinés, puis traités à chaud par l'hydrogène sulfuré, et repris par l'acide chlorhydrique très-étendu et froid. On en a retiré :

	gr
Oxyde de nickel.....	0,178
Oxyde rouge de manganèse...	0,320

Les résultats sont donc aussi précis dans ce cas que dans la séparation du manganèse et du cobalt.

3°. *Séparation du manganèse et du zinc.* — J'ai essayé d'appliquer le procédé décrit précédemment à la séparation du zinc et du manganèse. Comme le sulfure de zinc se dissout avec le temps dans l'acide chlorhydrique étendu, j'ai traité le mélange des deux sulfures préparés par voie sèche par l'acide acétique, dont l'action a été favorisée par la chaleur. On ne dissout ainsi que du manganèse; mais le sulfure de zinc qui reste retient une petite quantité de manganèse, qu'on ne peut pas en séparer par ce moyen; en opérant sur des quantités pesées d'avance d'oxydes de zinc et de manganèse, j'ai toujours trouvé un poids notablement trop fort d'oxyde de zinc, et dans celui-ci une certaine quantité d'oxyde de manganèse.

4°. *Séparation du fer et du cobalt.* — Quand on traite un mélange d'oxyde de fer et de cobalt à chaud par l'hydrogène sulfuré, et qu'on reprend ensuite par l'acide chlorhydrique, même concentré, on ne dissout presque pas de fer. Le sulfure de cobalt retient presque tout le sulfure de fer.

Le sulfure de fer que l'on obtient par le peroxyde de fer et l'hydrogène sulfuré au rouge naissant, n'étant pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu et froid, j'avais pensé qu'on pourrait peut-être se servir de cette propriété pour séparer le fer du manganèse; mais l'expérience m'a prouvé qu'il restait toujours avec le sulfure de fer une proportion notable de sulfure de manganèse.

La volatilité de certains sulfures fournit un moyen de

séparation qui peut être utilisé dans quelques cas. Je vais en citer deux exemples, l'un relatif à la séparation du fer et de l'arsenic, l'autre relatif à la séparation de l'arsenic et de l'étain.

1°. *Séparation du fer et de l'arsenic.* — Si l'on chauffe de l'arséniate de fer dans un courant d'hydrogène sulfuré, on sulfure complétement le fer et l'arsenic; mais ce dernier corps est entièrement volatilisé. La séparation est d'une grande netteté.

Première expérience. — On a mêlé :

	gr		gr
Fer métallique..	1,330	correspondant à peroxyde.....	1,900
Acide arsénieux.	1,380	correspondant à acide arsénique	1,711
		Total.....,	3,611

Les deux corps ont été dissous dans l'eau régale, puis on a précipité la dissolution par de l'ammoniaque sans excès; le précipité, séché et détaché avec soin du filtre, a pesé, après calcination..... 3gr,315

Le filtre et les matières qui n'avaient pu en être détachées ont été calcinés à part, dans un creuset de porcelaine, et ont donné..... 0gr,055

Total..... 3gr,370

Ce nombre est très-notablement inférieur à celui qu'on aurait dû obtenir si tout l'arsenic avait été précipité avec le peroxyde de fer. J'ai reconnu qu'il restait encore des quantités très-notables d'arsenic dans la solution ammoniacale, mais sans trace de fer. Le poids de l'acide arsénique restant en solution serait la différence des nombres 3gr,611 et 3gr,370; soit 0gr,241, ou les 14 pour 100 de la quantité totale.

Les 3gr,370 d'arséniate de fer doivent donc renfermer :

	gr	Pour 100.
Peroxyde de fer.....	1,900	56,4
Acide arsénique.....	1,470	43,6
	3,370	100,0

Cette composition correspond à peu près à la formule

$$As\,O^5,\ 2(Fe^2\,O^3).$$

$0^{gr},788$ de cet arséniate ont été chauffés dans le courant d'hydrogène sulfuré au rouge naissant; beaucoup de sulfure d'arsenic s'est volatilisé. Le sulfure de fer qui restait était jaune-verdâtre, et possédait un certain éclat métallique; son poids était de 0,6065. En l'attaquant par l'eau régale, puis précipitant par l'ammoniaque, on en a retiré $0^{gr},444$ de peroxyde de fer; ce qui prouve que l'arséniate renfermait :

	gr	Pour 100.
Peroxyde de fer.....	0,444	56,3
Acide arsénique (par différence)..	0,344	43,7
	0,788	100,0

Le peroxyde de fer obtenu a été redissous dans l'acide chlorhydrique; la solution, bouillie avec de l'acide sulfureux, puis précipitée par l'hydrogène sulfuré, n'a pas donné de traces de sulfure d'arsenic.

Deuxième expérience. — J'ai pris $1^{gr},050$ du même arséniate de fer, que j'ai traité comme précédemment par l'hydrogène sulfuré. J'ai obtenu :

		gr	Pour 100.
	Peroxyde de fer.....	0,594	56,5
d'où	Acide arsénique.....	0,456	43,5
		1,050	100,0

Le peroxyde de fer, essayé comme dans la première expérience, n'a pas donné de traces d'arsenic.

On voit que les résultats de ces deux expériences concordent bien entre eux, ainsi qu'avec ceux déduits de la synthèse. Ils établissent toute l'exactitude du procédé de séparation.

Les arséniates de fer naturels peuvent être analysés directement par cette méthode.

On pourra très-probablement appliquer, sans modification, l'action de l'hydrogène sulfuré par voie sèche, à

l'analyse directe des arséniates de cobalt, de nickel, de zinc de cuivre, de plomb.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à chaud sur du phosphate de peroxyde de fer, celui-ci se change seulement en phosphate de protoxyde qui se dissout dans l'acide chlorhydrique sans résidu et sans donner aucun dégagement d'hydrogène sulfuré.

2°. *Séparation de l'arsenic et de l'étain.* — La séparation de l'arsenic et de l'étain est considérée comme un des problèmes les plus difficiles de l'analyse chimique. M. H. Rose déclare, dans son *Traité d'analyse chimique* (1), qu'on ne connaît encore aucune bonne méthode pour séparer ces deux corps. M. Levol (2) en a proposé une assez récemment : elle consiste à ajouter assez d'étain à l'arséniure d'étain, pour qu'en attaquant l'alliage par l'acide nitrique, tout l'arsenic soit retenu par l'acide stannique qui se précipite à l'état d'arséniate. On réduit ensuite l'arséniate d'étain par l'hydrogène qui sépare déjà une partie de l'arsenic, puis l'arséniate d'étain qui reste est traité par l'acide chlorhydrique, et le gaz hydrogène arsénié qui se dégage est reçu dans une solution d'argent. Il reste un peu d'hydrure d'arsenic en suspension dans la liqueur chlorhydrique. On voit que cette méthode présente encore une assez grande complication.

J'ai appliqué à la séparation de l'arsenic et de l'étain la méthode que j'ai indiquée plus haut comme applicable à la séparation du fer et de l'arsenic : l'expérience suivante montre que ce procédé est susceptible d'une grande exactitude.

J'ai pesé $0^{gr},495$ d'étain fin correspondant à 0,629 d'acide stannique et 0,233 d'acide arsénieux.

Les deux corps ont été traités ensemble par l'acide ni-

(1) Tome II, page 281.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVI, page 493.

trique à chaud. On a évaporé presque à siccité et repris par l'eau; l'oxyde d'étain pesait, calciné, $0^{gr},746$: il retenait donc 0,117 ou les 15,7 pour 100 de son poids d'acide arsénique; le reste de l'arsenic est resté en dissolution dans la liqueur.

J'ai pris $0^{gr},347$ sur les 0,746 d'arséniate d'oxyde d'étain préparés comme je viens de l'indiquer, et je les ai chauffés dans une nacelle de porcelaine au milieu d'un courant d'hydrogène sulfuré. Il s'est sublimé beaucoup de sulfure d'arsenic : le résidu paraissait un mélange de bisulfure d'étain et d'un sulfure moins sulfuré. Grillé, puis calciné fortement dans un creuset de platine, ce résidu de sulfure a laissé $0^{gr},286$ d'acide stannique ou les 82,4 pour 100 de son poids. D'après la synthèse, on aurait dû trouver les 84,3; mais cette légère différence peut s'expliquer facilement par la difficulté qu'on éprouve à avoir de l'étain absolument pur. Je me suis assuré, du reste, par la réduction des $0^{gr},286$ d'acide stannique et le traitement de l'étain obtenu par l'acide chlorhydrique, que le sulfure d'étain produit n'avait pas retenu de traces d'arsenic.

L'arsenic n'a pas été dosé; mais il aurait été facile de le faire, le sulfure d'arsenic se trouvant tout entier dans le tube, à la suite de la nacelle de porcelaine ou dans l'eau dans laquelle ce tube vient plonger.

La méthode que je viens de décrire me paraît donc parfaitement applicable à l'analyse des arséniates d'oxyde d'étain, soit qu'on veuille doser directement les deux corps, soit qu'on veuille doser l'arsenic par différence.

Le même procédé paraît pouvoir être appliqué à l'analyse directe de l'arséniure d'étain; soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, ce corps laisse volatiliser l'arsenic à l'état de sulfure, et l'étain reste à l'état de sulfure qu'on transforme facilement en acide stannique par le grillage.

VII.

Sur la séparation de la magnésie des alcalis et sur l'analyse des minéraux alcalifères.

La séparation de la magnésie des alcalis est une des opérations les plus délicates de l'analyse chimique. On a ordinairement à l'effectuer à la fin des analyses; et, quand il s'agit de silicates inattaquables par tous les acides autres que l'acide fluorhydrique, c'est presque toujours à l'état de sulfates que se présentent les trois bases qu'il s'agit d'isoler. On cherche d'habitude à séparer la magnésie et à transformer la potasse et la soude en chlorures, afin de pouvoir doser la potasse à l'état de chlorure platinicopotassique.

Le moyen le plus généralement employé pour arriver à la séparation est celui qui a été indiqué par Berzelius. On traite les sulfates dissous dans l'eau par un excès d'acétate de baryte, pour transformer les trois bases en acétates. On filtre, on évapore à siccité la liqueur filtrée, et l'on calcine le résidu jusqu'au rouge, afin de transformer les acétates en carbonates. En reprenant par l'eau bouillante, on ne dissout que les carbonates de potasse et de soude, et on laisse la magnésie et le carbonate de baryte que l'on sépare en reprenant par l'acide chlorhydrique qui les dissout tous deux; on précipite la baryte par l'acide sulfurique, puis on évapore à sec la liqueur filtrée, afin de doser la magnésie à l'état de sulfate. Quant aux carbonates alcalins, il est facile de les transformer en chlorures pour pouvoir séparer la potasse au moyen du chlorure de platine.

J'ai employé ce procédé dans l'analyse d'un assez grand nombre de roches alcalifères. Il est fort long : de plus, le sulfate de baryte, qui provient de la précipitation par l'acétate, ne filtre qu'avec une lenteur extrême, et la liqueur passe constamment trouble, même lorsqu'on la chauffe,

ou qu'on y ajoute de l'acide acétique. Il en résulte qu'en calcinant le produit de l'évaporation à siccité et en reprenant ensuite la matière par l'eau, les carbonates alcalins que l'on obtient renferment une proportion notable de sulfates, circonstance qui nuit à l'exactitude des dosages et à la séparation de la potasse par le chlorure de platine.

J'ai cherché d'abord à simplifier l'opération et à la rendre plus exacte en mettant dans la solution des sulfates de magnésie, de potasse et de soude, de la poudre de carbonate de baryte préparé artificiellement. J'ai reconnu que le carbonate de baryte précipitait complétement la magnésie dans une liqueur chaude, mais qu'il ne transformait pas complétement les sulfates alcalins en carbonates. Il reste toujours dans la liqueur, quels que soient l'excès du carbonate de baryte, l'état de dilution et la température du liquide, une proportion notable d'acide sulfurique. Ce fait s'explique, du reste, assez aisément. On sait, en effet, que les carbonates alcalins en dissolution ont la propriété de décomposer les sulfates insolubles, tels que ceux de baryte ou de strontiane, d'une manière plus ou moins complète, suivant les proportions relatives du carbonate et du sulfate en présence. On conçoit donc que la présence d'une certaine quantité de carbonate alcalin formée par la réaction du carbonate de baryte sur le sulfate soluble aura pour résultat d'empêcher la décomposition totale du sulfate alcalin.

Mais si l'on fait agir simultanément sur la solution des sulfates, le carbonate de baryte et un courant d'acide carbonique, il arrive bientôt un moment où la liqueur contient de la baryte dissoute à l'état de bicarbonate et ne retient plus du tout d'acide sulfurique. Les alcalis sont alors complétement changés en bicarbonates, et se trouvent dans la liqueur avec une petite quantité de bicarbonates de magnésie et de baryte. On les sépare aisément en filtrant la liqueur, l'évaporant à siccité à une assez forte chaleur pour ramener le tout à l'état de carbonate neutre, puis reprenant

par une très-petite quantité d'eau bouillante qui ne dissout plus alors que les carbonates alcalins, sans magnésie ni baryte.

Il est facile, du reste, de s'assurer que l'on a fait passer assez d'acide carbonique dans la liqueur alcaline. On en jette quelques gouttes sur un très-petit filtre, et l'on essaye la liqueur filtrée en y ajoutant une goutte d'acide sulfurique extrêmement faible. Quand elle se trouble, on peut être assuré que la liqueur ne renferme plus de sulfate. On réunit à la liqueur principale les quelques gouttes qu'on en avait extrait, et l'on filtre le tout : la filtration se fait avec une très-grande rapidité.

L'emploi du carbonate de baryte présente sur l'acétate cet autre avantage, que le produit de l'évaporation à siccité étant très-peu volumineux, il suffit d'une très-petite quantité d'eau pour dissoudre complétement les carbonates alcalins sans enlever ni baryte ni magnésie en proportions notables. Il en est autrement quand on emploie l'acétate. Le produit de la calcination renferme ordinairement beaucoup de carbonate de baryte : il faut une assez grande quantité d'eau pour le laver complétement, et cette circonstance permet à une petite quantité de magnésie de se dissoudre.

Voici les expériences que j'ai faites pour contrôler l'exactitude du procédé que je viens de décrire.

Première expérience. — J'ai dissous dans l'eau :

	gr
Sulfate de potasse cristallisé et chauffé au rouge...	0,547
Sulfate de magnésie cristallisé....	1,930

J'ai ajouté environ 200 centimètres cubes d'eau et 10 grammes de carbonate de baryte obtenu en précipitant le chlorure de barium par le carbonate d'ammoniaque, lavant avec soin et desséchant le précipité à une douce chaleur. La liqueur a été portée à l'ébullition, puis on l'a laissée refroidir, tout en y faisant passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'elle se troublât par une goutte d'acide sulfurique très-faible. On a filtré, évaporé à sec et chauffé

le résidu au rouge sombre, puis repris par une petite quantité d'eau bouillante et filtré. Le carbonate alcalin a été saturé par l'acide chlorhydrique. On a obtenu :

	gr
Chlorure de potassium sec.....	0,4640
D'après la théorie, on aurait dû obtenir.....	0,4677

La perte était donc de $0^{gr},0037$, ou de 0,8 pour 100 seulement (1).

Le chlorure obtenu s'est redissous complétement dans l'eau, sauf quelques flocons impondérables. La liqueur ne précipitait ni par l'acide sulfurique, ni par le chlorure de barium, ni par le phosphate d'ammoniaque et l'ammoniaque.

Deuxième expérience. — J'ai mêlé :

Sulfate de soude provenant de $0^{gr},515$ de chlorure de sodium sec,

	gr
Sulfate de magnésie cristallisé.....	1,260
Carbonate de baryte sec.....	10,000

J'ai obtenu :

	gr
Chlorure de sodium sec.....	0,508

La perte a été de $0^{gr},007$ ou 1,4 pour 100.

Le chlorure de sodium était absolument pur; il ne renfermait ni acide sulfurique, ni magnésie, ni baryte.

Ces deux expériences démontrent toute l'exactitude du procédé décrit, puisqu'on a obtenu les alcalis à l'état de chlorures très-purs et avec une perte tout à fait négligeable.

J'ai essayé d'employer le même procédé pour arriver à une détermination exacte et rapide des alcalis contenus dans les minéraux inattaquables par les acides de force moyenne.

---

(1) On suppose S = 200; K = 187,5; Cl = 443,5.

Quand on veut analyser un silicate inattaquable par l'acide chlorhydrique, on partage ordinairement l'analyse en deux opérations distinctes : dans la première, on attaque le minéral par les alcalis au creuset d'argent, ou par les carbonates alcalins au creuset de platine; on reprend la masse fondue par l'acide chlorhydrique, et l'on sépare successivement la silice et les bases autres que les alcalis, telles que l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie. Pour doser les alcalis, on fait une attaque spéciale du minéral, soit au moyen du carbonate de baryte par voie sèche, soit au moyen de l'acide fluorhydrique. Dans l'un ou dans l'autre cas, on obtient les bases à l'état de sulfates parce qu'il faut, dans le premier, se débarrasser de la baryte par l'acide sulfurique, et, dans le second, chasser l'acide fluorhydrique aussi par l'acide sulfurique. On précipite alors successivement par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'oxalate d'ammoniaque, puis on évapore à sec et l'on calcine fortement le résidu pour se débarrasser des sels ammoniacaux. On obtient finalement un mélange de sulfates alcalins et magnésiques qu'on pourrait séparer comme nous l'avons vu tout à l'heure : mais il est à remarquer que la décomposition du sulfate d'ammoniaque par la chaleur est très-pénible, et qu'il est difficile d'éviter les projections et les pertes qui en résultent.

J'ai pensé d'abord qu'on pourrait simplifier beaucoup la détermination des alcalis en opérant de la manière suivante : On traite le silicate par l'acide fluorhydrique, puis par l'acide sulfurique, comme à l'ordinaire. La solution des sulfates est traitée directement par le carbonate de baryte et l'acide carbonique. On filtre quand l'acide sulfurique est complétement précipité, et l'on évapore à sec la solution des bicarbonates alcalins en opérant comme je l'indiquais tout à l'heure. Ce procédé serait des plus expéditifs et permettrait d'obtenir très-rapidement le dosage des al-

calis que renferme le silicate. J'ai fait quelques expériences pour en vérifier l'exactitude.

Troisième expérience. — On a pesé :

	gr
Alumine pure qui a été transformée en sulfate.	0,580
Sulfate de potasse sec.....	0,614
Sulfate de magnésie cristallisé.....	0,580

On a employé 10 grammes de carbonate de baryte, j'ai obtenu :

	gr
Chlorure de potassium.....	0,4790
La théorie indique.....	0,5249

La perte en alcali a donc été de 0gr,0459, ou de 8,7 pour 100. Le chlorure de potassium obtenu était complétement pur.

Quatrième expérience. — On a pesé :

	gr
Alumine (changée en sulfate).....	0,420
Sulfate de soude sec.....	0,414
Sulfate de magnésie cristallisé.....	1,000
Carbonate de baryte employé.....	10,000

On a obtenu :

	gr
Chlorure de sodium.....	0,332
Le calcul donne.....	0,341

La perte a donc été de 0gr,009, ou 2,5 pour 100.

Cinquième expérience. — On a pesé :

	gr
Alumine (changée en sulfate).....	0,500
Sulfate de potasse sec.....	0,525
Carbonate de baryte.....	10,000

On a obtenu :

	gr
Chlorure de potassium.....	0,391
Le calcul donne.....	0,449

La perte a donc été de 0gr,058 ou 12,9 pour 100.

Sixième expérience — J'ai mêlé :

	gr
Alumine	0,500
Sulfate de potasse	0,528
Sulfate de magnésie cristallisé	2,000
Carbonate de baryte	12,000

On a obtenu :

	gr
Chlorure de potassium pur	0,422
Le calcul donne	0,451

La perte a donc été de 0gr,029 ou 6,4 pour 100.

On voit, par ces expériences, que l'on n'obtient pas tout l'alcali quand on précipite l'alumine par le carbonate de baryte : une portion notable est retenue par le précipité; la perte s'est élevée, dans une des expériences, à plus du dixième de la quantité contenue. On peut remarquer que la soude a été obtenue à peu près en totalité. La présence d'une proportion un peu considérable de magnésie paraît avoir aussi pour résultat de faciliter la séparation de la potasse d'avec l'alumine; mais cependant la réaction n'est jamais complète.

On obtient des résultats bien plus satisfaisants quand on fait agir successivement l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque et le carbonate de baryte. On commence par précipiter, par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque, la liqueur qui contient toutes les bases à l'état de sulfates. L'alumine se précipite avec le peroxyde de fer et une portion du manganèse et de la magnésie. On filtre et l'on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de baryte en excès qui décompose complétement le sulfate d'ammoniaque. Quand l'addition d'une nouvelle quantité de carbonate de baryte en poudre ne produit plus de dégagement de carbonate d'ammoniaque, on traite la liqueur par l'acide carbonique, en opérant comme je l'ai indiqué précédemment. On évite ainsi de décomposer le sulfate d'ammo-

niaque par la calcination. Le dosage des alcalis en est rendu plus simple et plus exact.

Voici les données de deux expériences faites pour vérifier cette méthode :

	gr	
Alumine.....	0,50	0,50
Sulfate de potasse sec.....	0,50	0,50
Sulfate de magnésie cristallisé.....	0,00	1,50

L'alumine a été traitée par l'acide sulfurique concentré, et le sulfate a été évaporé à siccité, puis on a repris par l'eau bouillante; on y a ajouté les autres sulfates, et l'on a précipité la liqueur par un excès de carbonate d'ammoniaque. Le précipité gélatineux a été filtré et lavé. La liqueur a été portée à l'ébullition pour chasser l'excès de carbonate d'ammoniaque, puis on a ajouté du carbonate de baryte en poudre tant que l'odeur ammoniacale s'est manifestée. On a traité ensuite la liqueur refroidie par l'acide carbonique, et l'on a obtenu :

	gr	gr
Chlorure de potassium pur....	0,4190	0,4220
Le calcul donne.....	0,4275	0,4275
Perte.....	0,0085	0,0055
Pour 100.....	2,0000	1,3000

On voit que les différences entre les résultats de l'expérience et ceux qu'on aurait dû obtenir sont peu considérables, et de l'ordre de celles qui se présentent dans les bons procédés d'analyse. Je pense qu'on peut employer celui-ci avec confiance dans l'analyse des silicates et des roches alcalifères, et qu'il est de nature à apporter tout à la fois de l'exactitude et de la célérité dans la détermination des alcalis que ces silicates renferment. Je viens de l'employer dans l'analyse de plusieurs roches servant à la fabrication de la porcelaine en Chine, et les résultats qu'il m'a fournis m'ont paru des plus satisfaisants.

TROISIÈME DIVISION.

RÉSULTATS D'ANALYSES MINÉRALES ET D'ANALYSES ORGANIQUES.

I.

Analyses de minéraux et de matières minérales d'origine inorganique.

I. — *Sur un nouveau sous-sulfate de fer trouvé à Ronchamp.*

Les eaux des anciens travaux de la mine de houille de Ronchamp, qui filtrent à travers un barrage destiné à les retenir, déposent journellement à l'extérieur une matière stalactiforme, composée de petits globules à couches concentriques dont le centre est presque toujours rempli d'eau, de sorte qu'en écrasant la stalactite, on n'a plus qu'une boue liquide. L'eau bouillante la décompose en partie et devient acide. Avant de l'analyser, je l'ai lavée avec de l'eau froide qui ne lui a enlevé qu'une petite quantité de sulfate de chaux; puis je l'ai fait dessécher à une température longtemps soutenue de 60 à 70 degrés, et enfin je l'ai dissoute dans l'acide chlorhydrique. J'y ai trouvé :

			Oxygène.	Rapport.
Sous-sulfate de fer hydraté..	Acide sulfurique.	0,088	0,053	1
	Oxyde de fer....	0,676	0,204	4
	Eau.....	0,226	0,202	4
Sulfate de chaux.....		0,010		
Silice.....		traces.		
		1,000		

On tire de ces résultats la formule

$$SO^3, 4(Fe^2O^3) + 12(HO),$$

qui se rapporte à une nouvelle espèce à placer à côté du sous-sulfate de fer analysé par M. Berzelius :

$$SO^3, 2(Fe^2O^3) + 6(HO).$$

Je me suis d'ailleurs assuré que le sel de Ronchamp ne renferme ni alumine ni acide arsénique.

II. — *Analyse d'un péridot trouvé dans le fourneau de Seveux* (Haute-Saône).

A l'entrée de la cheminée du four à puddler dont on s'est servi pendant quelque temps dans l'usine de Seveux, il s'est formé une matière cristalline dont j'ai eu de beaux échantillons et que j'ai pu analyser. Les cristaux sont très-nets et ont jusqu'à 8 millimètres de longueur. Ils se rapportent à un prisme rhomboïdal droit surmonté d'un biseau sur les angles obtus de la base. L'angle du prisme est d'environ 70 degrés, et l'angle d'une des faces du biseau avec la base est de 150 degrés. Ils présentent donc la forme dominante de la Jénite. Leur cassure est inégale et vitreuse; leur poussière est d'un gris olivâtre et non magnétique, à moins qu'il n'y ait mélange accidentel de particules de fer métallique, ce qui arrive quelquefois. Ils font facilement gelée avec les acides. Je les ai trouvés composés de :

		Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,30	0,156	1
Protoxyde de fer.....	0,69	0,157	1
	0,99		

d'où l'on tire la formule

$$SiO, FeO$$

qui se rapporte à un péridot à base de fer. A la vérité la cristallisation est différente de celle du péridot où la forme du prisme rectangulaire droit est toujours dominante, mais

le système cristallin est toujours le même, et l'angle du prisme rhomboïdal ne diffère pas sensiblement de celui que font ensemble les deux plans diagonaux de la forme primitive.

III. — *Examen des produits de l'altération spontanée des houilles pyriteuses des mines de Corcelles.*

Avant de livrer à la consommation la houille qui sort de la mine de Corcelles, on lui fait subir une opération assez analogue au criblage à la cuve, qui a pour but de séparer la plus grande partie des noyaux de pyrite et de gypse qui s'y trouvent mêlés. Depuis le commencement de l'exploitation, on n'avait songé à tirer aucun parti de ces résidus qui, mêlés avec d'anciens déblais formés de pyrites et d'argile schisteuse, s'étaient enflammés et convertis en partie en substances salines. Dans ces derniers temps cependant, on a pensé à extraire de ces matières du sulfate de fer et de l'alun. Les eaux de lavage étaient amenées à 18 degrés Baumé en les faisant digérer à froid sur des terres de plus en plus riches en matières salines; on concentrait ensuite les eaux pour les faire cristalliser. Le premier produit consistait en alun octaédrique d'un vert clair; le sulfate de fer cristallisait ensuite. Enfin on a précipité de la liqueur de l'alun par une addition convenable de sulfate de potasse.

Les analyses suivantes ont eu pour but l'examen des matières soumises au lessivage et des produits de ce lessivage.

Analyse des déchets de houille non fermentée. — Ils ont présenté la composition suivante :

Houille...	Carbone.....	0,380	0,690
	Matières volatiles...	0,310	
Pyrite de fer.....			0,122
Sulfate de chaux.....			0,044
Argile....	Silice.....	0,103	0,144
	Alumine.....	0,041	
			1,000

Les déchets de houille ne contiennent pas tous du sulfate

de chaux ; ce sel se rencontre dans l'avalpendage des couches en des points où les eaux superficielles n'ont pu en effectuer la dissolution.

Analyse des déchets de houille fermentée. — On remarque, dans les terres noires qui séjournaient à l'air depuis très-longtemps, une grande quantité de points blancs cristallins, et surtout de petits noyaux d'un sel blanc qui présente beaucoup d'analogie avec l'alun de plume. Pour l'analyser, on a traité successivement la matière par l'eau, l'acide chlorhydrique faible et l'eau régale. Le résidu, formé d'argile et de matière charbonneuse, a été grillé, puis l'argile a été analysée par les procédés ordinaires. On a obtenu les résultats suivants :

Matières solubles dans l'eau, 0,5960.	Acide sulfurique.	0,1880
	Alumine.....	0,0600
	Protoxyde de fer.	0,0320
	Chaux.....	traces.
	Eau.....	0,3160
Solubles dans l'acide chlorhydrique..	Acide sulfurique.	traces.
	Oxyde de fer...	traces.
Solubles dans l'eau régale, 0,0188..	Fer.....	0,0082
	Soufre.....	0,0106
	Perte.....	0,0052
Matières charbonneuses.....		0,1680
Argile et silice gélatineuse, 0,2120.	Silice.....	0,1880
	Alumine.....	0,0160
	Chaux, magnésie.	traces.
	Alcali et perte...	0,0080
		1,0000

Si l'on calcule les quantités d'oxygène contenu dans les matières qui composent la partie soluble, on trouve :

	Oxygène.	Rapport.
Acide sulfurique....	0,1130	12
Alumine.....	0,0280	3
Protoxyde de fer....	0,0074	1
Eau.....	0,2780	30

Ces résultats peuvent être mis encore sous la forme suivante :

Sulfate d'alumine.....	0,200
Sulfate de protoxyde de fer...	0,068
Acide sulfurique libre.....	0,012
Sulfate de chaux.....	traces.
Eau.....	0,316
Pyrite de fer.....	0,019
Matières combustibles.....	0,168
Argile et silice gélatineuse ...	0,212
Perte.....	0,005
	1,000

On n'a pas recherché les sels alcalins. En comparant les résultats de cette analyse avec ceux de la précédente, on remarque : 1° qu'il ne s'y trouve plus de sulfate de chaux, ce qui tient évidemment à l'absence de cette matière dans la houille qui a fermenté; 2° que l'argile ne renferme plus qu'une proportion d'alumine très-faible. On remarquera que la proportion d'acide sulfurique, qui est d'environ 19 pour 100, et qui doit provenir de 7,5 pour 100 de soufre, de 14 pour 100 de pyrite de fer ou de 6,5 pour 100 de fer, est plus que double de celle qui correspondrait au fer contenu. Il faut donc admettre qu'une partie de l'acide sulfurique provient de la condensation des vapeurs sulfureuses qui s'échappaient d'une autre portion du tas en combustion. On ne doit pas admettre qu'une partie du sulfate de fer formé ait été entraînée par les eaux pluviales, car leur action dissolvante se serait exercée de préférence sur le sulfate d'alumine, dont la solubilité est beaucoup plus grande.

Analyse des eaux de lessivage à froid. — Les eaux de lessivage ont été amenées, comme nous l'avons dit plus haut, à 18 degrés Baumé : elles sont verdâtres, très-styptiques. Elles rougissent très-vivement le papier de tournesol. Le nitrate d'argent les trouble sensiblement, même dans une dissolution très-étendue. Le précipité est insoluble dans

l'acide nitrique, et la lumière le fait devenir violet. L'ammoniaque, ajoutée avec précaution, sépare des eaux une quantité assez considérable de peroxyde de fer rougeâtre.

400 grammes d'eau de lavage ont donné par évaporation à siccité un résidu salin pesant 73gr,50. Elle renferme donc, en sels desséchés, les 0,1840 de son poids.

Les sels desséchés, triturés avec un peu de chaux éteinte et quelques gouttes d'eau, dégagent une odeur très-marquée d'ammoniaque.

Pour analyser les sels desséchés, on en a dissous 5 grammes dans l'eau bouillante. La liqueur acidifiée par l'acide chlorhydrique a été précipitée par le chlorure de barium. On a filtré et l'on s'est débarrassé de l'excès de baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique faible; dans la liqueur filtrée, on a précipité le fer et l'alumine par l'hydrosulfate d'ammoniaque. On s'est assuré, par l'oxalate d'ammoniaque, que les eaux ne renfermaient pas sensiblement de chaux. Les liqueurs ont été rapprochées à siccité, et le résidu, chauffé et fondu dans une capsule de platine, a donné la quantité de sulfate alcalin que renfermaient les sels essayés. On s'est d'ailleurs assuré, par la capacité de saturation de l'alcali et par le chlorure de platine, qu'il était composé uniquement de potasse.

Pour doser l'ammoniaque, j'ai mêlé 10 grammes de résidu salin, délayés dans un peu d'eau, avec 15 grammes de potasse caustique. Le tout a été introduit dans une cornue de verre, dont le col effilé à son extrémité plongeait dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on a chauffé la cornue pendant trois quarts d'heure à l'ébullition. L'eau dans laquelle on avait recueilli les produits de la distillation a été évaporée avec précaution jusqu'à siccité. On a chauffé le résidu, et dosé le sel ammoniac qui s'est volatilisé.

L'analyse a donné les résultats suivants. On remarquera que tout le fer a été dosé à l'état de peroxyde, ce qui rend la quantité d'eau un peu trop faible.

Acide sulfurique	0,5600
Acide chlorhydrique	traces.
Alumine	0,1000
Peroxyde de fer	0,2160
Potasse	0,0196
Ammoniaque	0,0054
Chaux, magnésie	traces.
Eau	0,0926
	0,9936

Ces résultats peuvent être mis sous la forme suivante :

Sulfate d'alumine	0,3320
Sulfate de potasse	0,0380
Sulfate d'ammoniaque	0,0080
Sulfate neutre de peroxyde de fer	0,5070
Peroxyde de fer en excès	0,0160
Sulfate de chaux et de magnésie	traces.
Eau	0,0926
	0,9936

Les eaux peuvent produire, en alun naturel, 0,270, savoir :

Sulfate d'alumine	0,099
Sulfate d'ammoniaque	0,008
Sulfate de potasse	0,038
Eau	0,125
Sulfate d'alumine excédant	0,233

Les eaux de lessivage renfermant 18 pour 100 de matière saline, on voit qu'elles peuvent produire 0,18.0,27 = 0,0486 de leur poids d'alun naturel. Le sulfate d'alumine excédant pourra donner en alun, par une addition convenable de potasse, 0,1159 du poids des eaux de lessivage, ce qui donne un total de 0,1645 d'alun pour 1 d'eau de lessivage à 18 degrés Baumé.

En supposant tout le fer à l'état de protoxyde, les eaux de lessivage pourraient produire 0,18.0,417 ou 7 pour 100

de couperose anhydre, soit 13 pour 100 environ de couperose cristallisée. Il reste toujours, à la vérité, dans les eaux mères, avec le sulfate d'alumine, une quantité considérable de sulfate de peroxyde de fer qui provient des terres à lessiver, ou qui se forme aux dépens de l'oxygène de l'air pendant les opérations qu'on fait subir aux eaux. On voit, d'après l'analyse précédente, qu'il existe dans les eaux de lessivage une quantité d'acide sulfurique presque suffisante pour former un sel neutre avec tout le fer supposé à l'état de peroxyde. Ainsi, on peut être assuré qu'il ne se déposera jamais de sous-sel de peroxyde.

Je crois qu'on pourrait employer avec avantage le moyen suivant pour empêcher la formation de sulfate de peroxyde de fer, et pour ramener au minimum d'oxydation celui qui se serait formé. Il consisterait à concentrer les eaux de lessivage sur du protosulfure de fer, qu'on obtiendrait facilement en fondant la pyrite dans un petit fourneau à manche, ou en la distillant en vase clos. L'acide libre dans les eaux dissoudrait le protosulfure de fer avec dégagement d'hydrogène sulfuré, qui a, comme on le sait, la propriété de transformer les sels de peroxyde de fer en sels de protoxyde avec dépôt de soufre. L'action, une fois commencée, continuerait d'elle-même, car, en se transformant en sel neutre de protoxyde SO^3, Fe O, le persulfate de fer 3 (SO^3), $Fe^2 O^3$ rend libres les 0,33 de l'acide sulfurique qu'il contient. La couperose obtenue ne serait pas aussi acide que celle produite par les procédés ordinaires.

La quantité d'acide sulfurique renfermée dans les eaux équivaut à 0,224 de soufre. Les 0,216 de peroxyde de fer correspondent à 0,151 de fer qui n'exigent que 0,178 de soufre pour former de la pyrite. On est donc conduit à admettre qu'une partie de l'acide sulfurique provient de la condensation des vapeurs sulfureuses; car il n'est pas vraisemblable, si l'on considère la grande acidité des eaux, de supposer qu'il soit resté du sous-sulfate de fer dans les résidus du lessivage.

Les tas d'anciens déblais de la mine de Corcelles doivent être considérés comme des mélanges de différentes matières réparties fort irrégulièrement dans leur intérieur; savoir :

Des houilles menues, plus ou moins mélangées de gypse et de pyrites;

Des schistes pyriteux et alumineux.

La potasse provient sans doute des débris feldspathiques disséminés dans les schistes, et l'ammoniaque est un des produits de la distillation de la houille.

L'agent de la décomposition de la houille, de la transformation des bases en sulfate, est la pyrite de fer FeS^2. En absorbant de l'oxygène et en se transformant en sulfate neutre de protoxyde de fer SO^3, FeO, elle rend disponible la moitié de l'acide sulfurique qu'elle peut produire, et qui se porte sur d'autres bases. Tel est, en effet, le résultat d'une décomposition de pyrites à l'air libre, lorsque cette décomposition a lieu sans échauffement sensible. Mais les choses ne doivent plus se passer ainsi dans des amas puissants de pyrite et d'autres substances combustibles. Les premiers effets de la fermentation, dans l'intérieur du tas, sont la formation des sulfates sous l'influence de l'air et de l'eau. L'élévation de température, qui en est la conséquence, doit changer progressivement la nature des effets produits. Dans l'intérieur du tas, où l'air n'arrive qu'en petite quantité et où la température est la plus élevée, les sulfates ne peuvent plus se former. Les vapeurs sulfureuses tendent à se porter constamment du centre du tas vers sa surface, où elles se transforment en acide sulfurique sous l'influence de matières basiques et d'un air humide convenablement échauffé. On conçoit que plus la température intérieure du tas sera élevée, plus la zone où la sulfatisation peut avoir lieu sera rapprochée de la surface, car elle ne peut s'opérer que dans des circonstances et sous une température déterminée. Cette théorie donne l'explication du fait qui résulte des deux analyses précédentes. Nous avons vu que les matières à les-

siver et les eaux de lavage renfermaient plus de soufre qu'il n'en faudrait pour transformer en pyrite le fer qu'elles contiennent. A Corcelles, les premiers lessivages ont été faits tout naturellement sur les matières qui se trouvaient à la surface des tas. Leur centre renferme vraisemblablement beaucoup plus de matières basiques, beaucoup moins d'acide libre que les substances analysées.

En résumé, on voit qu'il y aurait sans doute avantage à établir à Corcelles une fabrique d'alun et de sulfate de fer. Les matières premières n'ont aucune espèce de valeur, et le combustible nécessaire à la concentration des eaux est sur place. Avec de pareils éléments de succès, l'avenir de l'établissement est assuré.

Analyse de l'alun naturel. — L'alun naturel, qui se sépare le premier des eaux de lessivage, a été redissous, et on l'a fait cristalliser de nouveau. Dans cet état, il ne bleuit pas sensiblement le prussiate de potasse. On l'a trouvé composé ainsi qu'il suit :

	gr	Oxygène. gr	Rapport.
Acide sulfurique....	0,345	0,207	12
Alumine.....	0,114	0,053	3
Potasse..... ..	0,022	0,0037	1
Ammoniaque.....	0,048	0,0146	
Eau par différence .	0,471	0,1419	24
	1,000		

On arrive à la formule ordinaire des aluns

$$3(SO^3), Al^2O^3 + SO^3(KO, AzH^4O) + 24(HO).$$

Dans cette substance, la quantité de potasse est moindre que celle de l'ammoniaque, tandis que les eaux de lessivage ont présenté un résultat opposé. Cette anomalie vient sans doute d'une différence de solubilité de l'alun ammoniacal et de l'alun de potasse, différence qui leur permet de se

mélanger en proportions variables depuis le commencement jusqu'à la fin de la cristallisation.

IV. — *Analyse de minerais de manganèse.*

1°. ***Minerai de manganèse de Gy*** (Haute-Saône). — Ce minerai remplit des boyaux et des grottes creusées dans les calcaires jurassiques de Gy et des environs. Il se compose de noyaux fibreux, entourés d'une grande quantité de chaux carbonatée en petits cristaux réunis par un ciment argilo-ferrugineux peu abondant. Les noyaux fibreux sont constitués par une matière dont l'aspect est faiblement métalloïde, qui se laisse très-facilement couper au couteau et s'écrase sous la moindre pression. Sa densité est très-faible. Sa poussière est brune et sans éclat. On la prendrait pour de l'hydrate de deutoxyde de manganèse. Calcinée au rouge blanc, elle prend une couleur rose clair. Chauffée dans un petit tube, elle n'abandonne qu'une faible proportion d'eau. L'acide acétique produit une effervescence assez vive due au calcaire interposé entre les fibres d'oxyde. L'acide chlorhydrique dissout les noyaux fibreux à peu près sans résidu. La dissolution est tout à fait incolore. L'acide sulfurique en précipite du sulfate de baryte, et l'hydrosulfate d'ammoniaque du sulfure de manganèse de couleur blonde.

Les noyaux fibreux analysés séparément ont donné :

	gr
Protoxyde de manganèse...	0,631
Oxygène.....	0,139
Eau.....	0,020
Baryte.....	0,059
Argile.....	0,006
Carbonate de chaux.....	0,128
	0,983

L'oxygène a été dosé en faisant passer le chlore dégagé par l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide sulfu-

reux mêlée de chlorure de barium. En calculant la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer $0^{gr},631$ de protoxyde de manganèse en peroxyde, on trouve $0^{gr},1384$, qui ne diffère pas sensiblement du nombre que nous avons trouvé. Le minerai se compose donc de peroxyde barytique mêlé peut-être d'une petite quantité d'hydrate de peroxyde.

La composition moyenne du minerai de Gy a été trouvée comme il suit :

	gr
Protoxyde de manganèse...	0,228
Oxygène.....	0,050
Eau.....	0,030
Baryte.....	0,022
Résidu argileux.....	0,054
Peroxyde de fer.....	0,072
Carbonate de chaux.....	0,530
	0,986

L'oxygène a été dosé par l'acide sulfureux et par le soufre. J'ai rapporté plus haut les différents essais dont les résultats ont été parfaitement concordants. L'eau a été dosée directement. La grande quantité de calcaire, mêlée avec l'oxyde de manganèse, ne permettra pas qu'il soit employé avec avantage à la fabrication du chlore; car il consommerait inutilement une proportion énorme d'acide chlorhydrique.

On peut toutefois espérer qu'on rencontrera quelques gîtes où le minerai sera moins mélangé de calcaire.

La nature du minerai de manganèse de Gy prouve évidemment qu'il a été formé par voie chimique. La solution du problème géologique relatif à son origine et à la détermination des causes qui l'ont produit est des plus intéressantes.

2° *Oxyde de manganèse natif alcalifère.* — On a découvert, il y a trois ans environ, à Gy (Haute-Saône), en faisant des fouilles superficielles, un gîte de minerai de manganèse,

dont la position géologique et la composition chimique présentent un grand intérêt. On a entrepris sur cet affleurement des travaux de recherches, mais ils n'ont été poussés qu'à une petite profondeur, parce que le minerai était mêlé de trop de calcaire pour qu'on pût l'employer avec avantage à la préparation du chlore. Dans quelques essais faits, lors de la découverte, sur la demande du propriétaire du terrain, j'avais cherché à déterminer la proportion de chlore que le minerai pouvait produire, et celle d'acide chlorhydrique consommée dans l'opération. Ayant eu occasion, depuis cette époque, de faire une nouvelle reconnaissance du gisement de cette substance, et frappé de l'aspect tout particulier qu'elle présente, je l'ai soumise à un examen plus rigoureux, dont je donne les résultats dans cette Note.

Le minerai de manganèse de Gy se compose de noyaux plus ou moins volumineux, d'une matière fibreuse, faiblement métalloïde, d'un gris foncé, à poussière noire, qui se trouvent engagés dans une gangue formée de chaux carbonatée en petits cristaux, et d'argile ferrugineuse. Cette matière est très-tendre et très-poreuse. On peut la couper au couteau. Elle s'écrase entre les doigts, qu'elle tache comme la plombagine. Pour l'examiner, j'ai séparé du minerai, par un triage, une certaine quantité de matière fibreuse que j'ai laissée pendant quelques jours en digestion avec de l'acide nitrique étendu et froid, pour enlever tout le carbonate de chaux. Elle a été lavée plusieurs fois à l'eau bouillante, ensuite desséchée, à l'air d'abord, puis dans le vide sec.

La densité du minéral, ainsi purifié, a été trouvée de 4,37 à 17 degrés.

Chauffé dans un tube fermé par un bout, le minéral abandonne une petite quantité d'eau vers 140 ou 150 degrés sans changer d'aspect. On peut le chauffer au rouge sombre sans qu'il abandonne notablement d'oxygène. Il est inattaquable par l'acide nitrique, même concentré et bouillant.

L'acide sulfurique concentré le décompose complétement à l'aide de la chaleur. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore et en laissant pour résidu quelques flocons de silice. La dissolution précipite par l'acide sulfurique. La liqueur, séparée du sulfate de baryte, donne, par le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité d'un blond un peu sale, qui est du sulfure de manganèse mélangé d'une petite quantité de fer, mais sans une trace d'alumine. On filtre, on chasse par l'ébullition l'excès de sulfhydrate d'ammoniaque, et on filtre de nouveau pour se débarrasser du soufre. La liqueur ne précipite pas par l'oxalate d'ammoniaque, ce qui prouve qu'elle ne contient pas de chaux. En évaporant la liqueur à siccité et calcinant pour chasser les sels ammoniacaux, on obtient un résidu en partie soluble dans l'eau. La liqueur contient un sel de potasse, mêlé d'une petite quantité de magnésie. Le reste de la magnésie se trouve dans le résidu insoluble dans l'eau.

L'existence de la potasse dans le minéral est très-facile à constater, en chauffant une certaine quantité de matière à la chaleur d'une lampe à alcool dans un courant d'hydrogène. La réduction s'opère avec incandescence, et l'on obtient une matière d'un vert clair, qui traitée par l'eau, donne une liqueur fortement alcaline. L'eau froide ne dissout que de la potasse. L'eau bouillante enlève à la fois de la potasse et de la baryte, mais il faut en employer un grand excès pour dissoudre tout l'alcali, et l'on trouve constamment dans la liqueur, avec les deux bases, une trace de manganèse. En évaporant à siccité avec du carbonate d'ammoniaque, et reprenant par l'eau, on sépare la baryte. La liqueur filtrée, saturée par l'acide chlorhydrique et suffisamment concentrée, précipite abondamment par le chlorure de platine. Une autre partie de la liqueur a été évaporée à siccité, et la composition du chlorure alcalin obtenu pour résidu a été déterminée au moyen du nitrate d'argent.

$0^{gr},165$ de chlorure alcalin chauffé au rouge sombre ont donné $0^{gr},314$ de chlorure d'argent.

On peut s'assurer que cette composition correspond à celle du chlorure de potassium, puisque $0^{gr},165$ de cette matière donneraient $0^{gr},317$ de chlorure d'argent.

Indépendamment des substances reconnues dans les essais qui précèdent, j'ai recherché si le minéral ne renfermait pas de matières organiques, d'ammoniaque et d'acide fluorhydrique.

Lorsqu'on chauffe une quantité un peu considérable de matière dans un tube de verre vert, jusqu'au point de le ramollir, et qu'on recueille le gaz dans de l'eau de baryte, on obtient une trace de carbonate de baryte. M. Vogel avait déjà constaté par ce moyen la présence d'une petite quantité de matières organiques dans presque tous les minerais de manganèse.

Lorsqu'on traite le minéral par l'acide sulfurique concentré, en faisant passer le gaz dans l'eau de baryte, on obtient encore un dépôt fort peu abondant de carbonate de baryte, entièrement soluble dans l'acide nitrique étendu. Si le minéral eût renfermé de l'acide fluosilicique, on aurait produit dans cette expérience du fluosilicate de baryte insoluble dans l'acide nitrique faible.

Lorsqu'on broie le minéral avec de la chaux et qu'on chauffe légèrement le mélange, il ne se dégage pas une trace d'ammoniaque.

Le procédé que j'ai suivi pour l'analyse du minéral diffère peu de celui que j'ai décrit plus haut pour les essais qualitatifs. J'ai précipité la baryte de la dissolution chlorhydrique au moyen de l'acide sulfurique faible employé sans excès. Le fer et le manganèse ont été dosés ensemble; les oxydes ont été redissous dans l'acide chlorhydrique et séparés par le carbonate d'ammoniaque. La séparation de la potasse et de la magnésie est une opération assez délicate. De tous les procédés que j'ai essayés, le suivant

m'a paru le meilleur. Les deux bases étant dissoutes dans l'acide chlorhydrique et mélangées de chlorhydrate d'ammoniaque, on évapore le tout à siccité dans une capsule très-mince de porcelaine, qu'on peut chauffer ensuite sur une lampe à alcool de manière à chasser tout le sel ammoniac sans fondre ni volatiliser de chlorure alcalin. On reprend par l'eau qui laisse déjà un résidu de magnésie. On ajoute à la liqueur contenue dans la capsule un excès d'ammoniaque, et l'on voit se produire un nouveau dépôt floconneux d'hydrate de magnésie. On évapore de nouveau à siccité, on chauffe à la lampe pour volatiliser le sel ammoniac produit, et l'on recommence cette opération sept ou huit fois, ou plutôt jusqu'à ce que l'addition de l'ammoniaque ne produise plus de précipité dans la liqueur et que le résidu chauffé à la lampe ne donne plus de fumée. Alors on reprend par l'eau chaude. On filtre, et on a dans la liqueur le chlorure alcalin. La matière qui reste sur le filtre est calcinée après avoir été arrosée d'acide nitrique pour chasser les dernières portions de chlore. C'est de la magnésie mêlée d'une petite quantité d'oxyde de manganèse qui la noircit. Dans toutes mes analyses, j'ai trouvé constamment avec la magnésie une petite quantité de manganèse, ce qui prouve que la précipitation de ce métal au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque n'est pas absolue.

J'ai aussi déterminé la proportion d'alcali en traitant par l'eau la matière réduite par le gaz hydrogène. Mais j'ai toujours obtenu un peu moins d'alcali par ce moyen que par le précédent, ce qui tient sans doute à ce qu'il se produit dans la réduction une combinaison de protoxyde de manganèse et de potasse, que l'eau détruit difficilement d'une manière complète.

L'eau a été dosée directement. L'oxygène a été déterminé en faisant passer le chlore, provenant de l'attaque du minéral par l'acide chlorhydrique, dans une dissolution d'acide sulfureux à l'abri du contact de l'air et précipitant

l'acide sulfurique formé par le chlorure de barium. 1 de sulfate de baryte correspond à 0,0686 d'oxygène.

On ne peut pas doser l'oxygène par la calcination du minéral, connaissant la quantité d'eau qu'il abandonne et la perte de poids totale. Le manganèse se transforme bien en oxyde rouge, mais il se volatilise en même temps une quantité notable de potasse. En reprenant par l'eau, la liqueur est alcaline et tout à fait incolore : il ne se forme donc pas dans cette opération de manganate de potasse, quoique toutes les conditions nécessaires à la formation de cette substance paraissent ici réunies. La quantité de potasse devenue libre, et qu'on peut enlever par l'eau bouillante après la calcination du minéral, est la moitié à peu près de celle qu'il contient.

L'expérience suivante permet d'expliquer comment il se fait que la calcination du minéral n'ait pas produit de manganate de potasse. J'ai pris 10 gr. de peroxyde de manganèse bien pur, provenant de la décomposition du nitrate, et j'ai mouillé la poussière uniformément avec une dissolution aqueuse de potasse contenant $0^{gr},6$ d'alcali. La matière a été placée dans un creuset de platine qu'on a introduit dans un creuset de terre, et le tout a été chauffé très-fortement pendant 20 minutes. La matière refroidie, reprise par l'eau, a donné une liqueur incolore, fortement alcaline, qui ne renfermait pas une trace de manganèse. Le résidu du lavage était de l'oxyde rouge de manganèse. Ainsi il est nécessaire, pour la formation du caméléon à l'abri du contact de l'air, qu'il y ait excès d'alcali, et ce fait peut s'expliquer par la tendance qu'a l'oxyde rouge à se transformer en deutoxyde, en désoxydant l'acide manganique formé, lorsque la matière se refroidit.

Le dosage de l'oxygène ne peut pas non plus s'effectuer d'après la perte de poids du minéral chauffé dans un courant d'hydrogène, puisqu'une partie de l'eau formée dans la réduction peut rester en combinaison avec l'alcali.

Voici les nombres fournis par l'analyse :

		Oxygène.	
Eau	1,67	1,48	
Oxygène	14,18	14,18	
Protoxyde de manganèse.	70,60	15,49	
Peroxyde de fer	0,77	0,23	
Baryte	6,55	0,68	1,78
Potasse	4,05	0,69	
Magnésie	1,05	0,41	
Silice	0,60		
	99,47		

On voit, d'après cette composition, que le minéral contient le manganèse à deux états différents d'oxydation. La supposition la plus simple, et celle qui s'accorde le mieux avec les caractères de la substance, consisterait à la regarder comme renfermant à la fois du peroxyde et du deutoxyde de manganèse. En calculant d'après cette donnée on aurait, en considérant le fer comme se trouvant à l'état de mélange :

Oxygène du peroxyde	25,74
» du deutoxyde	3,93
» des bases	1,78

On ne voit pas de rapport simple entre ces nombres, et l'on ne peut pas établir, d'après eux, une formule qui ait quelque probabilité. Si l'on admettait dans le minéral de l'acide manganique et du protoxyde de manganèse qui jouerait le même rôle que la baryte, la potasse et la magnésie, on trouverait :

Oxygène de l'acide manganique	21,27	
» du protoxyde de manganèse.	8,40	10,18
» des autres bases	1,78	

On serait conduit à considérer le minéral comme un manganate sesquibasique. Mais cette formule qui s'accorde très-bien avec les résultats de l'analyse, ne paraît pas en

rapport avec les caractères chimiques du minéral qui ne cède aucune portion de ses bases à l'acide nitrique concentré et qui est inattaquable par les carbonates alcalins en dissolution. Lorsqu'on fait digérer la substance avec une dissolution de potasse caustique et qu'on fait passer à travers celle-ci un courant de chlore, il se forme surtout à chaud une quantité notable d'hypermanganate alcalin qui colore la liqueur en rouge foncé, mais cette propriété n'est pas particulière au minéral puisqu'on peut constater le même fait sur tous les oxydes hydratés de manganèse et même sur la pyrolusite (1).

Si les caractères extérieurs du minéral ne suffisaient pas pour le faire regarder comme une matière homogène, l'expérience suivante tendrait à le prouver. En faisant passer un courant de chlore desséché par du chlorure de calcium, sur le minéral chauffé dans un tube de verre à la chaleur d'une lampe à esprit-de-vin, on le décompose en partie, et en reprenant par l'eau on dissout des chlorures de manganèse, de barium et de potassium. Le résidu a le même aspect que le minéral lui-même, et l'analyse m'a donné une composition presque identique avec celle qui est indiquée plus haut. En prolongeant l'action du chlore, on peut rendre le minéral complétement soluble dans l'eau. Si cette matière était un mélange de différentes combinaisons, il

(1) J'ai essayé de séparer le fer du manganèse, en les précipitant tous les deux par un excès de potasse, et faisant passer dans la liqueur chauffée un courant de chlore pour redissoudre le manganèse; mais je n'ai pas pu réussir d'une manière complète, même en opérant sur des mélanges qui ne renfermaient que quelques centièmes d'oxyde de manganèse. Le procédé réussit beaucoup mieux avec l'oxyde de chrome. Quand on ajoute à une dissolution de chlorure de chrome un excès d'hypochlorite de potasse, on voit la liqueur passer du vert au jaune sans qu'il y ait de précipité, et elle contient alors du chromate alcalin. Cette propriété permet de séparer commodément l'oxyde de chrome des oxydes de fer et de l'alumine en dissolution dans un acide. Il suffit d'ajouter à la liqueur de l'hypochlorite renfermant un excès de potasse. Le peroxyde de fer se dépose seul. On sature la liqueur d'acide nitrique, et on précipite l'alumine par le carbonate d'ammoniaque.

est bien probable qu'elles seraient attaquées par le chlore d'une manière inégale, et la composition du résidu varierait avec la durée de l'opération.

Dans beaucoup d'échantillons du minerai de Gy, on peut remarquer des parties fibreuses dont la teinte est sensiblement brune et diffère de celle du minéral que je viens de décrire. Cette différence tient à un commencement de décomposition. Les noyaux fibreux ainsi altérés, traités par l'acide nitrique faible, lui cèdent une trace de baryte, ce qui n'arrive jamais avec le minéral qui a conservé son éclat métallique.

On trouve aussi dans le minerai de Gy des plaquettes d'une matière à cassure compacte, d'un noir pur, sans aucun éclat métallique et dont l'aspect diffère complétement de celui du minéral fibreux. Sa poussière est noire et ne tache pas les doigts. Sa densité est de 4,24. Je l'ai analysé par les mêmes procédés que le minéral fibreux et j'ai obtenu les nombres suivants :

Eau	2,65	2,35
Oxygène	13,74	13,74
Protoxyde de manganèse	68,30	14,98
Peroxyde de fer	1,90	0,58
Baryte	6,60	0,69
Potasse	3,98	0,68
Magnésie	0,97	0,38
Silice	0,27	
	98,41	

En faisant abstraction de l'eau et du peroxyde de fer, il est facile de voir que cette composition est identique avec celle du minéral fibreux, puisqu'on aurait :

Oxygène de l'acide manganique	20,61		2
» du protoxyde de manganèse	8,09	9,84	1
» de la baryte, de la potasse et de la magn.	1,75		

Cette identité de composition entre une matière tout à

fait compacte et le minéral fibreux vient aussi à l'appui de l'opinion que j'ai présentée plus haut, relativement à l'homogénéité de cette matière. On trouve d'ailleurs des plaquettes tout à fait compactes, recouvertes de petits noyaux fibreux, et dans d'autres échantillons des plaques peu épaisses terminées par deux faces planes et formées de fibres normales à ces faces.

Les plaquettes se rencontrent disséminées en assez grande quantité dans la terre végétale qui recouvre les anciennes fouilles. Leur partie extérieure est formée par une couche d'hydrate de fer oxydé qu'on peut détacher facilement au moyen d'un couteau; la formation de cette matière me paraît due à une épigénie, résultat de la substitution lente de l'oxyde de manganèse et des bases qui y sont combinées à l'oxyde de fer contenu dans les dissolutions salines qui imprègnent la terre végétale.

Le fait suivant prouve l'influence que la présence de cette substance exerce sur la végétation. C'est en cherchant à défricher une petite étendue de terrain inculte isolé au milieu d'un canton de vignes qu'on a rencontré le gîte de minerai, et depuis cette époque on n'a pas pu parvenir à repeupler de vignes le terrain où le minerai est resté disséminé, bien que la terre végétale y ait la même épaisseur que dans le voisinage. C'est probablement à la baryte mise en liberté par la décomposition lente du minéral que l'on doit attribuer ce résultat.

Le minerai de Gy paraît avoir rempli une cavité de forme irrégulière creusée dans les couches calcaires de la partie supérieure du deuxième étage jurassique, à peu près à la hauteur des calcaires à Astartes. On sait que les formations calcaires présentent très-fréquemment des grottes et des boyaux sinueux qui tantôt sont vides et tantôt sont remplis de matières qui ont été déposées postérieurement à leur creusement. Le dépôt du manganèse de Gy est évidemment le produit d'une action chimique, et le minéral a dû se

former dans l'endroit même où il a été découvert et qui se trouve sur le penchant et à la moitié de la hauteur d'une montagne élevée au pied de laquelle est bâtie la petite ville de Gy. Le sol de la plaine située au-dessous de Gy présente les sables verts, les marnes et les calcaires du terrain néocomien en couches peu inclinées. Les couches du troisième étage jurassique plongent au contraire de 20 à 25 degrés vers le nord-ouest. A mesure qu'on s'élève on trouve des couches de plus en plus anciennes. Le sommet de la montagne qui domine Gy est constitué par les calcaires du premier étage jurassique, dont les couches s'infléchissent en forme de voûte et plongent sous les marnes oxfordiennes des deux côtés de l'axe du soulèvement dont la direction est du nord-est au sud-ouest.

3° *Parti qu'on peut tirer dans les arts des résidus de la préparation du chlore.* — Les fabricants de produits chimiques n'ont pas encore cherché à utiliser les résidus de la préparation du chlore, qui consistent, comme on sait, en protochlorure de manganèse, mélangé avec les chlorures des autres bases que renferme ordinairement le minerai, c'est-à-dire avec des chlorures de calcium, de barium et du perchlorure de fer. J'ai fait, à ce sujet, quelques essais qui me paraissent établir la possibilité de tirer un parti avantageux de ces matières.

On sait que le protoxyde de manganèse, précipité d'une dissolution saline par un alcali ou une terre alcaline, se convertit par le contact de l'air, en un mélange d'hydrate de deutoxyde et de carbonate de protoxyde, mélange qui donnerait, par l'action de l'acide chlorhydrique, une quantité de chlore proportionnelle à l'oxygène qui aurait été enlevé à l'air atmosphérique. La réussite du procédé, sous le point de vue théorique, n'est donc pas douteuse. D'un autre côté, la précipitation du protoxyde de manganèse de sa dissolution chlorhydrique peut se faire très-économiquement au moyen d'un lait de chaux. Il s'agit donc seulement de dé-

terminer si le précipité obtenu peut prendre à l'air assez d'oxygène pour qu'il devienne avantageux de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Le minerai de manganèse sur lequel j'ai opéré est du peroxyde de Cretnick, qui contient 0,88 de peroxyde. 1 gramme essayé par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux a donné $2^{gr},33$ de sulfate de baryte; 1 gramme essayé par l'acide chlorhydrique et la fleur de soufre m'a donné $0^{gr},77$ de sulfate de baryte.

Tous les essais qui suivent ont été faits en dissolvant dans l'acide chlorhydrique 2 grammes de minerai, filtrant et évaporant à siccité. Le résidu, repris par l'eau, a été précipité par un lait de chaux provenant de la calcination de $2^{gr},50$ de calcaire, qui contiennent un peu plus de chaux qu'il n'en faut pour déplacer complétement l'oxyde de manganèse. Le précipité, lavé deux ou trois fois par décantation, a été exposé à l'air dans une large capsule, en le maintenant constamment humecté et en ayant soin de renouveler souvent les surfaces. La poussière brune obtenue par la dessiccation spontanée du précipité a été traitée par la fleur de soufre et l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; la dissolution s'opère très-facilement. L'acide sulfurique formé a été précipité par le chlorure de barium.

1° Un premier précipité, après trois jours d'exposition à l'air, a donné : sulfate de baryte. . . . . $0^{gr},53$

2° Un second, traité de la même manière que le précédent, a donné, après huit jours : sulfate de baryte. . . . . $0^{gr},69$

3° L'exposition à l'air a duré quinze jours, on a obtenu : sulfate de baryte. . . . . $0^{gr},68$

Si tout le protoxyde de manganèse s'était transformé en deutoxyde, il est évident qu'on aurait obtenu $0^{gr},77$ de sulfate de baryte, puisque la quantité d'oxygène que prend le protoxyde de manganèse pour passer à l'état de deutoxyde est la moitié seulement de celle qui le transformerait en

peroxyde : les $\frac{9}{10}$ environ du protoxyde de manganèse ont donc été transformés en deutoxyde. Les nombres cités tout à l'heure prouvent aussi que, pour la quantité de matière sur laquelle on a opéré, la suroxydation avait atteint sa limite extrême, après huit jours d'exposition à l'air du précipité obtenu.

Pour savoir si la présence d'un excès de chaux caustique facilitait la suroxydation en s'emparant de l'acide carbonique contenu dans l'air, j'ai précipité une dissolution de 2 grammes de minerai, faite comme précédemment, par la potasse caustique. Le précipité, lavé plusieurs fois par décantation, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'eût plus la réaction alcaline, a donné, après sept jours d'exposition à l'air, $0^{gr},66$ de sulfate de baryte, d'où l'on peut conclure que l'influence d'un excès de chaux sur la formation du deutoxyde est fort peu sensible.

Des expériences qui précèdent on peut déduire cette conclusion : si, après avoir traité par l'acide chlorhydrique une certaine quantité de peroxyde de manganèse, on précipite la liqueur par la chaux, le précipité, après une exposition suffisamment prolongée à l'air libre, pourra fournir, en le traitant de nouveau par l'acide chlorhydrique, les 0,45 de la quantité de chlore primitivement obtenue. Avec un certain poids d'oxyde de manganèse, on pourra donc reproduire des quantités indéfinies de chlore. L'oxyde de manganèse servira d'intermédiaire pour transformer l'oxygène atmosphérique en son équivalent de chlore. Le rôle de cet oxyde, dans la préparation du chlore, sera tout à fait comparable à celui du deutoxyde d'azote dans la préparation de l'acide sulfurique. On sait que ce gaz ne sert qu'à effectuer la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène de l'air, et qu'une quantité quelconque peut suffire théoriquement pour la production d'une masse indéfinie d'acide sulfurique.

L'avantage que peut retirer le fabricant de chlorure de chaux, par le traitement que je viens d'indiquer, dépend

évidemment des prix relatifs des minerais de manganèse et de l'acide chlorhydrique. Dans les localités où l'on peut se procurer à bon compte du peroxyde de manganèse, et où, au contraire, l'acide chlorhydrique est cher, il est clair qu'il y aurait perte à fabriquer du chlore avec du deutoxyde de manganèse qui consomme, pour la même quantité de produit, une fois et demie autant d'acide chlorhydrique que le peroxyde.

Lorsqu'on connaît la composition d'un minerai, il est facile de déterminer l'économie qu'on obtiendra sur les matières premières, par l'emploi du manganèse *révivifié*. En effet, quelle que soit la nature de ce minerai, on peut diviser en trois classes les matières qu'il contient, savoir : 1° peroxyde de manganèse; 2° matières qui saturent en pure perte l'acide chlorhydrique, telles que le protoxyde de manganèse, le peroxyde de fer, la baryte et la chaux; 3° l'acide carbonique, l'eau et les gangues insolubles dans l'acide chlorhydrique. Soient donc, sur 1 de minerai :

a la quantité de peroxyde de manganèse;

b la quantité réelle de protoxyde augmentée de l'équivalent de toutes les autres bases en protoxyde de manganèse; on sait que 1 de peroxyde pur produit $0^k,796$ de chlore. Pour obtenir 1 quintal de chlore, on consommera donc $\frac{1}{0,796 \times a}$ de minerai.

Pour avoir la quantité d'acide consommé pour obtenir 1 quintal de chlore avec le minerai dont il s'agit, il faut se rappeler que 1 équivalent de peroxyde de manganèse = 556 consomme 2 équivalents d'acide chlorhydrique = 910, et que 1 équivalent de protoxyde = 456 sature 1 équivalent d'acide = 455. En admettant d'ailleurs que l'acide du commerce renferme 40 pour 100 d'acide réel, on trouve que la quantité d'acide liquide consommé sera :

$$\frac{1}{0,796 \times a}\left(a\frac{910}{556} + b\frac{455}{456}\right) \times \frac{100}{40}.$$

Cette formule nous permettra de comparer les différents

minerais avec l'oxyde provenant de la suroxydation à l'air du protoxyde de manganèse. Faisons-en l'application au minerai de la Romanèche. Il contient, d'après M. Berthier :

Oxyde rouge de manganèse.....	0,703
Oxygène.....	0,072
Eau.....	0,040
Baryte.....	0,165
Argile.....	0,020
	1,000

Calculant, d'après cette composition, les quantités relatives de protoxyde et de peroxyde de manganèse, on trouve :

Peroxyde de manganèse.....		0,670 = *a*.
Protoxyde de manganèse.....	0,105	0,183 = *b*.
Protoxyde de manganèse équivalent à 0,165 de baryte.....	00,78	

En substituant ces nombres, on trouvera que pour obtenir 1 quintal de chlore avec le minerai de la Romanèche, on consommera en quintaux :

1,87 de minerai.
6,00 d'acide chlorhydrique liquide à 40 pour 100 d'acide réel.

Voyons maintenant quelle serait la consommation en acide et en oxyde de manganèse révivifié pour 1 quintal de chlore. Admettons que le résidu de la suroxydation à l'air renferme :

Deutoxyde.....	0,90
Protoxyde.....	0,10

Cette composition correspond presque exactement à :

Peroxyde.....	0,50 = *a*.
Protoxyde.....	0,50 = *b*.

Et la consommation en acide et en minerai sera :

251 kilogrammes d'oxyde révivifié, supposé déshydraté.
828 kilogrammes d'acide chlorhydrique.

A la saline de Dieuze, le prix du manganèse de la Roma-

nèche est de 16 fr. les 100 kilogrammes, et le prix du quintal d'acide est évalué à 5 fr. L'emploi du manganèse révivifié donnerait donc par quintal de chlore :

Bénéfice de 1,87 de minerai à 16 francs l'un....	$29^{f},92^{c}$
Perte de 2,28 d'acide, à 5 francs l'un.....	$11^{f},40^{c}$
Excès.....	$18^{f},52^{c}$

La différence, $18^{fr},52^{c}$, représente le bénéfice qu'on pourrait retirer par l'emploi du procédé de révivification, en en déduisant toutefois les frais de préparation de 251 kilogrammes de matières nécessaires à la production de 1 quintal de chlore. Il est probable que la différence entre les deux procédés serait encore un peu plus grande que celle que j'ai signalée. En effet, la dissolution de l'hydrate de deutoxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique s'opérera très-facilement, à une température peu élevée, et même avec de l'acide étendu, en sorte que le chlore produit entraînera beaucoup moins d'acide chlorhydrique en vapeur que si l'on opérait avec des minerais compactes et difficiles à attaquer, comme ceux de peroxyde anhydre ou de manganèse barytique.

La préparation en grand du produit n'offrirait, je crois, aucune difficulté. On recueillerait, pendant un certain temps, les dissolutions de protochlorure de manganèse dans un bassin à grande surface, puis on y ajouterait un lait de chaux en proportion calculée pour précipiter complétement l'oxyde de manganèse. Le dépôt étant formé, on laisserait écouler la liqueur surnageante. Il resterait, au fond du bassin, une boue liquide qu'on remuerait fréquemment, ayant soin de la maintenir toujours humide, pendant tout le temps que l'expérience ferait reconnaître nécessaire pour que la réoxydation atteignit sa limite extrême.

Si le minerai de manganèse employé pour obtenir les premières dissolutions renfermait de l'oxyde de fer, il suffirait d'ajouter d'abord au liquide une petite quantité de

chaux, calculée pour déplacer complétement le peroxyde de fer. Le liquide séparé du précipité fournirait, par l'addition d'une nouvelle quantité de chaux, du protoxyde de manganèse tout à fait pur.

Les frais de préparation de l'oxyde ainsi reproduit seraient probablement très-faibles, et il me semble que le prix de revient ne dépasserait pas 1 franc ou 1 franc 50 centimes au plus par quintal métrique.

V. — *Analyses de minerais de fer.*

1°. *Minerai de fer de Bucey-les-Gy* (Haute-Saône). — Ce minerai remplit des grottes et des cavités creusées dans les calcaires jurassiques des environs de Bucey-les-Gy. Sa poussière est rouge. Il est sous forme de masses concrétionnées à zones concentriques, dont la teinte varie depuis le rouge jusqu'au noir-bleuâtre. Il n'est pas magnétique. Au chalumeau, sur le charbon, il dégage des fumées blanches et une odeur arsenicale très-prononcée. Dans le tube ouvert, il ne donne aucun sublimé. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore. La liqueur acide ne précipite pas par le chlorure de barium. Sursaturée par l'hydrogène sulfuré à chaud, elle laisse déposer du soufre mêlé de persulfure d'arsenic qu'on sépare aisément par l'ammoniaque. On l'a trouvé composé ainsi qu'il suit :

	gr
Peroxyde de fer.....	0,830
Oxyde rouge de manganèse....	0,040
Acide arsénique.....	0,013
Eau.....	0,086
Argile.....	0,024
	0,993

Malgré sa richesse, ce minerai n'a pu être employé av avantage dans les hauts fourneaux par suite de la propo tion considérable d'arsenic qu'il renferme. On a cherch en tirer parti dans le haut fourneau de Seveux. On le gr lait sur des fagots, et le grillage dégageait une grande qu

tité de vapeurs arsenicales. Dans cette opération, l'acide arsénique était vraisemblablement réduit par le contact du combustible à l'état d'acide arsénieux. Au reste, l'expulsion de l'arsenic était loin d'être complète, car il suffisait dans les charges d'une petite proportion de minerai de Bucey pour rendre les fontes aigres et cassantes.

Le gisement de ce minerai est tout à fait analogue à celui du manganèse de Gy, qui remplit aussi, à une distance de quelques kilomètres de Bucey, des grottes creusées dans le calcaire jurassique.

2°. *Minerai de fer de Trembloy* (Haute-Saône). — Ce minerai, qui appartient à la formation du minerai de fer pisiforme, est employé dans le haut fourneau de Noiron; on l'a trouvé composé comme il suit :

	gr
Perte au feu	0,125
Argile et sable	0,386
Peroxyde de fer	0,416
Alumine soluble	0,036
Oxyde rouge de manganèse	0,030
Carbonate de chaux	traces.
	0,993

D'après sa composition par voie humide, ce minerai renferme 28,5 pour 100 de fer métallique.

Composition de l'essai par voie sèche :

	gr
10gr,00 de minerai cru ont donné : minerai calciné	8,74
2gr,50 de carbonate de chaux ont donné : chaux	1,40
Total des matières fixes	10,14

L'essai a bien fondu. On a eu :

		gr	
Culot et scories		8,78	
Oxygène		1,36	
Fonte	2,83	8,78	
Scorie	5,95		
Matières vitrifiables insolubles		3,86	5,95
Fondant ajouté		1,40	
Matières vitrifiables solubles		0,59	

La fonte était d'un gris clair, à grains fins, très-tenace. Sous le marteau, elle s'aplatissait un peu avant de se rompre. La scorie était vitreuse, un peu bulleuse, d'un vert très-clair.

3°. *Minerai de fer du Pernot* (Haute-Saône). — Ce minerai, qui provient d'un terrain d'alluvion, se compose de grains friables de grosseur variable, de forme irrégulière. On voit dans leur cassure beaucoup de couches très-minces d'oxyde de manganèse. Leur poussière est brune; l'acide acétique ne l'attaque pas; l'acide chlorhydrique la dissout facilement avec dégagement de chlore. On l'a trouvée composée ainsi qu'il suit :

	gr
Perte au feu	0,132
Peroxyde de fer	0,350
Oxyde rouge de manganèse	0,050
Alumine soluble	0,020
Argile et sable	0,446
	0,998

Composition de l'essai par voie sèche :

	gr
10gr de minerai cru ont donné : minerai calciné	8,68
3gr de carbonate de chaux ont donné : chaux	1,68
	10,36

Essai bien fondu. On a eu :

		gr	
Culot et scorie		9,30	
Oxygène		1,06	
Fonte	2,45	9,30	
Scorie	6,85		
Résidu insoluble		4,46	6,85
Fondant ajouté		1,68	
Matières solubles vitrifiables		0,71	

La fonte était blanche, à gros grains, un peu bulleuse. Elle s'est cassée très-facilement sous le marteau sans s'aplatir. La scorie était vitreuse et d'un gris clair. D'après

composition et la mauvaise qualité de la fonte qu'il produit, ce minerai sera d'un emploi peu avantageux dans le haut fourneau.

4°. *Minerai de fer de Montseugny* (Haute-Saône). — Ce minerai est en grains bien ronds, dont la grosseur ne dépasse pas celle d'un pois; il n'est pas magnétique. Sa poussière est d'un jaune brunâtre. L'acide acétique ne l'attaque pas. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore. La potasse bouillante lui enlève une certaine quantité d'alumine. L'analyse a donné :

	gr
Perte au feu.	0,160
Peroxyde de fer.	0,688
Oxyde rouge de manganèse. . . .	0,020
Alumine soluble.	0,060
Argile.	0,070
	0,998

D'après sa composition, ce minerai renferme 47,5 pour 100 de fer métallique : c'est un des minerais en grains les plus riches du département. La forte proportion d'alumine qu'il renferme exige qu'il soit fondu avec des minerais siliceux.

5°. *Minerai de fer de Mornay* (Haute-Marne). — Ce minerai est en gros grains irréguliers, très-friables, non magnétiques. Leur poussière est d'un brun très-foncé. L'acide chlorhydrique en dégage beaucoup de chlore. L'acide acétique ne l'attaque pas. Il est composé de :

	gr
Perte au feu.	0,156
Peroxyde de fer.	0,386
Oxyde de manganèse.	0,118
Alumine soluble.	0,036
Argile et sable.	0,300
	0,996

D'après sa composition, ce minerai renferme 26,5 pour 100 de fer métallique. La grande quantité d'oxyde de manganèse qu'il renferme le rend d'une fusion facile.

6°. *Minerai de fer de Rupt* (Haute-Saône). — Ce minerai, dont le gisement appartient à un terrain d'alluvion, se trouve en grains irréguliers, de grosseur variable. Sa poussière est d'un jaune un peu brunâtre. Il renferme quelques grains magnétiques. L'acide acétique ne lui enlève qu'une trace de calcaire. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore. En le chauffant avec du *nitrate de potasse* dans le creuset d'argent et reprenant par l'eau, on obtient une liqueur fortement colorée en jaune, qui devient orangée par l'addition de l'acide nitrique, et verte par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique; ces caractères dénotent suffisamment la présence du *chrome*.

J'ai reconnu, en faisant bouillir le minerai avec du carbonate de potasse, que le chrome n'était pas dans le minerai à l'état de chromate, car la liqueur alcaline ne s'est pas colorée.

L'argile, résidu du traitement par l'acide chlorhydrique, essayée au creuset d'argent par le nitre et la potasse, n'a pas donné de liqueur colorée.

Le chrome se trouve donc dans le minerai à l'état d'oxyde vert soluble dans l'acide chlorhydrique. L'analyse a donné :

	gr
Argile et sable	0,298
Perte au feu	0,146
Alumine soluble	0,040
Oxyde rouge de manganèse	0,032
Oxyde de chrome	traces très-notables.
Peroxyde de fer	0,480
Carbonate de chaux	traces.
	0,996

La présence du chrome n'avait pas encore été signalée dans les minerais de fer de la Haute-Saône. Le sol sur lequel se trouve l'alluvion qui renferme le minerai est constitué par les assises du terrain jurassique.

Composition de l'essai par voie sèche :

10gr,00 de minerai ont donné : minerai calciné.....	8gr,54
1gr,80 de carbonate de chaux ont donné : chaux.....	1,01
Total des matières fixes.....	9,55

L'essai a bien fondu. On a eu :

Culot et scorie.....		8gr,10
Oxygène.....		1,45
Fonte et grenailles.....	3,30	8,10
Scorie.....	4,80	
Résidu insoluble.....	2,98	4,80
Fondant ajouté	1,01	
Matières solubles vitrifiables.....	0,81	

La fonte était blanche, à gros grains, bulleuse et irisée à la surface. Elle s'est cassée avec facilité sous le marteau. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle a dégagé, à une certaine époque de l'opération, une odeur très-sensible d'hydrogène phosphoré. Elle doit donc sa mauvaise qualité au phosphore qui proviendrait d'une certaine quantité de phosphate de fer renfermé dans le minerai; la scorie était vitreuse, un peu bulleuse et d'un gris clair.

7°. *Analyse du minerai de fer de Frétigney.* — Ce minerai est en gros grains irréguliers, très-friables; sa poussière est brune; il n'est pas attirable au barreau aimanté. L'acide nitrique étendu ne produit pas d'effervescence avec lui; l'acide chlorhydrique l'attaque facilement avec dégagement de chlore; lorsqu'on le chauffe avec du nitre et qu'on reprend par l'eau, on obtient une liqueur colorée en jaune, ce qui annonce la présence de l'oxyde de chrome.

L'analyse a donné :

Perte au feu...	Eau.....	0,1227	0,1280
	Oxygène	0,0053	
Argile.....		0,4940	
Peroxyde de fer.....		0,3200	
Alumine soluble.....		0,0100	
Oxyde rouge de manganèse.....		0,0520	
Oxyde de chrome.....		traces.	
		1,0040	

Pour savoir à quel état se trouve l'oxyde de manganèse dans le minerai, on en a traité 5 grammes mêlés avec 5 grammes de fleur de soufre par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; on a obtenu :

Sulfate de baryte : 0,13, ou sur 1 gramme 0,026, c'est-à-dire oxygène excédant le protoxyde de manganèse 0,0053; or 0,0 53 d'oxygène correspondent à environ 0,0535 de deutoxyde, lesquels donneraient par calcination 0,0518 d'oxyde rouge. Le manganèse se trouve donc dans le minerai à l'état de deutoxyde hydraté.

D'après sa composition, le minerai de Frétigney renferme 22 pour 100 de fer métallique. Il ne serait possible de le fondre avec avantage dans un haut fourneau, qu'autant qu'il serait mélangé avec des mines riches à gangue calcaire. Or, comme les mines calcaires de la Haute-Saône sont généralement assez pauvres en métal, on voit que l'on doit abandonner l'exploitation du minerai de Frétigney.

8°. *Analyse du minerai de Chemilly.* — Ce minerai, dont le gisement paraît être le même que celui des minerais en grains, se présente sous forme de plaquettes irrégulières, ou de rognons composés de matières ferrugineuses rassemblées autour d'un noyau argilo-sableux. Sa poussière est d'un jaune brun; il n'est pas magnétique; l'acide chlorhydrique l'attaque facilement avec dégagement de chlore; l'acide nitrique faible ne l'attaque pas sensiblement à froid. On s'est assuré qu'il ne renfermait pas de trace de soufre, d'ar-

senic et d'oxyde de chrome. On a trouvé la composition suivante au minerai en plaquettes :

Perte au feu		0,152	
Argile	Silice	0,052	0,064
	Alumine	0,012	
Alumine soluble		0,016	
Oxyde rouge de manganèse		0,028	
Peroxyde de fer		0,720	
Acide phosphorique		0,002	
		0,982	

D'après sa teneur en oxyde de fer, ce minerai doit renfermer 50 pour 100 de fer métallique. On l'emploie maintenant dans le haut fourneau de Conflandey. On trouvera sans doute beaucoup d'avantage à le fondre, quand on voudra fabriquer des fontes de moulage, ou de deuxième qualité pour la forge.

9°. *Analyse du minerai de fer de Velesme.* — Ce minerai est en grains irréguliers, de grosseur variable; les grains d'une certaine grosseur sont généralement très-friables et paraissent renfermer beaucoup plus d'oxyde de manganèse que les autres. Le minerai n'est pas magnétique; sa poussière est d'un jaune brun; il dégage du chlore avec l'acide chlorhydrique, et donne avec le nitre la réaction de l'oxyde de chrome; il renferme une quantité assez notable de petits cailloux arrondis, quartzeux, qu'on retrouve en partie disséminés dans les laitiers du haut fourneau où il est traité. On a séparé les oxydes de fer et de manganèse au moyen du carbonate de baryte.

L'analyse a donné :

Perte au feu	0,142
Argile et sable	0,354
Peroxyde de fer	0,424
Oxyde rouge de manganèse	0,048
Alumine soluble	0,020
Oxyde de chrome	traces.
Baryte	traces.
	0,988

L'analyse de ce minerai, avec celui de Frétiguey (n° 7), doit faire considérer l'oxyde de manganèse comme s'y trouvant à l'état d'hydrate de deutoxyde.

D'après sa teneur en oxyde de fer, ce minerai renferme 29,6 pour 100 de fer métallique.

10°. *Analyse du minerai de fer du Gros-Bois, commune de Pesmes* (Haute-Saône). — Ce minerai, qui appartient à la formation du minerai de fer pisiforme, est en grains bien ronds, dont la grosseur ne dépasse pas celle d'un pois. Sa poussière est d'un jaune brun; il ne renferme pas notablement de grains magnétiques. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Perte au feu (eau et oxygène)..	0,162
Argile.....	0,094
Peroxyde de fer.....	0,682
Oxyde rouge de manganèse....	0,012
Oxyde de chrome.....	traces.
Alumine soluble.....	0,048
Carbonate de chaux.....	traces.
	0,998

Composition de l'essai par voie sèche :

10,00 gr de minerai cru ont donné : minerai calciné.	8,38
1,50 de quartz en poudre.....	1,50
2,00 de carbonate de chaux ont donné : chaux.	1,12
Total des matières fixes	11,00

L'essai a bien fondu.

Le culot et la scorie pesaient.....		9,06
Oxygène.....		1,94
Fonte.....	4,50	9,06
Scorie.....	4,56	
Matières insolubles.....	0,94	4,56
Fondant ajouté.....	2,62	
Matières solubles vitrifiables.....	1,00	

La fonte était blanche, fragile et très-boursouflée. La scorie était pierreuse, à cassure résineuse, d'un gris olivâtre; elle devait contenir environ $0^{gr},34$ de protoxyde de fer ou 7 pour 100. La qualité de la fonte obtenue tient évidemment à ce que la scorie est restée chargée de protoxyde de fer.

Le minerai du Gros-Bois est l'objet d'une exploitation importante; les fontes qu'il donne sont de première qualité pour l'affinage. On voit, d'après sa composition, qu'il doit être fondu avec des minerais un peu siliceux.

11°. *Essai du minerai de la Foucherotte* (Meuse). — Ce minerai a été remis au laboratoire par l'un des propriétaires du haut fourneau de Treveray (Meuse) dans lequel on l'emploie. Il se compose de petits grains oolithiques mêlés de fragments irréguliers d'hydroxyde de fer géodique. Il ne contient pas de calcaire ni de grains magnétiques; l'acide chlorhydrique l'attaque avec un faible dégagement de chlore. Essayé avec le nitre, il n'a pas donné d'indice d'oxyde de chrome. La potasse bouillante lui enlève une certaine quantité d'alumine.

Il perd par calcination les 0,152 de son poids; il laisse dans l'acide chlorhydrique 0,172 d'argile.

Composition de l'essai par voie sèche :

$10^{gr},00$ de minerai cru ont donné : minerai calciné.	8,48
0,90 de quartz en poudre.....	0,90
1,90 de carbonate de chaux ont donné : chaux.	1,07
	10,45

L'essai a bien fondu; on a obtenu :

Fonte.....	4,33	8,75
Scorie.....	4,42	
Oxygène.....		1,70
Résidu insoluble.....	1,72	4,42
Fondant ajouté.....	1,97	
Matières solubles vitrifiables.....	0,73	

La fonte était grise, tachetée de quelques mouches de fonte blanche, à grains fins et très-tenace. Elle s'aplatit sous le marteau avant de se rompre. La scorie était vitreuse, un peu bulleuse et d'un vert clair.

Dans un premier essai fait sur le minerai de la Foucherotte, avec addition de 5 pour 100 de quartz et 16 pour 100 de carbonate de chaux, on n'a obtenu qu'une masse fortement agglomérée, présentant une grande cavité à son centre.

Le minerai essayé ne doit donc être fondu qu'avec l'addition d'un minerai ou d'un fondant très-siliceux.

12°. *Minerai de Montureux* (Haute-Saône), dit *mine grise.* — On l'emploie dans le haut fourneau de Montureux; il est exploité dans la réserve des bois communaux, à la profondeur de 8 à 12 mètres. On l'appelle *mine grise,* à cause des noyaux plus ou moins volumineux de calcaires marneux dont il est mélangé. La formation de ces parties calcaires paraît contemporaine de celle du minerai dont elles empâtent souvent des grains. Le terrain qui renferme la couche d'argile avec grains de minerai doit être rapporté à l'étage tertiaire moyen, car on y trouve des dents et des ossements de mastodontes.

On y a trouvé :

Eau et oxygène	0,124
Peroxyde de fer	0,356
Oxyde rouge de manganèse	0,006
Oxyde de chrome	traces.
Alumine soluble	0,034
Argile et sable	0,214
Carbonate de chaux	0,268
	1,002

Il contient 24,7 pour 100 de fer métallique.

13°. *Minerai de Montureux* (Haute-Saône), dit *mine rouge.* — Il provient des champs de Montureux; on le lave au patouillet qui dépend du haut fourneau. On le désigne sous le

nom de *mine rouge*, par opposition avec le précédent. Il ne renferme pas une trace de calcaire. Il est à remarquer que la *mine rouge* se trouve toujours à une faible distance de la surface, 4 à 5 mètres au plus. En plusieurs points du territoire de Montureux, on trouve la mine grise sous la mine rouge. Cette dernière variété de minerai paraît provenir du remaniement des mines grises, dont toutes les parties calcaires auraient été enlevées. La nature de la cause qui a produit ce résultat est assez difficile à préciser. Toutefois, si l'on considère que les terres végétales renferment en général des sels solubles où la chaux est combinée avec des acides organiques ou avec l'acide nitrique formé aux dépens des éléments de l'atmosphère, et si, d'un autre côté, on remarque que les mines rouges sont toujours rapprochées de la surface du sol, on pourra en tirer la conclusion qui a été présentée tout à l'heure. Ce changement des mines grises en mines rouges, par suite de la dissolution progressive du calcaire qu'elles renfermaient, est un fait qui mérite d'être remarqué et dont les conséquences géologiques, qu'il ne convient pas de développer ici, ne sont pas sans importance.

On a trouvé ce minerai composé de :

Eau et oxygène....	0,162
Peroxyde de fer.....	0,600
Oxyde rouge de manganèse.....	0,008
Oxyde de chrome....	traces.
Alumine soluble.....	0,066
Argile et sable.....	0,156
Carbonate de chaux.....	»
	0,992

Il contient 41,60 pour 100 de fer métallique.

14°. *Minerai de Rigny.* — Il provient des lavoirs à bras de la même localité. On le traite au haut fourneau de Montureux. Le lavage de ce minerai est moins parfait que celui du précédent; il se présente en grains plus gros et de forme irrégulière. Il sert de fondant aux autres minerais qui sont plus alumineux.

On l'a trouvé composé de :

Eau et oxygène.....	0,132
Peroxyde de fer.....	0,406
Oxyde rouge de manganèse.....	0,012
Oxyde de chrome.....	traces.
Alumine soluble.....	0,044
Argile et sable.....	0,406
Carbonate de chaux.....	»
	1,000

Il contient 28,1 pour 100 de fer métallique.

15°. *Minerai de Bouhans.* — Il est lavé au patouillet de cette commune; on l'emploie au fourneau de Montureux. Il présente à très-peu près les mêmes caractères que le précédent, et il appartient au même terrain.

La proportion d'hydrate d'alumine contenue dans chacun de ces minerais varie dans le même sens que celle du peroxyde de fer, et, par conséquent, en sens inverse de la proportion d'argile. On peut remarquer aussi que la quantité d'eau abandonnée par calcination est d'autant plus grande que le minerai est plus alumineux, fait que la composition de l'hydrate d'alumine explique facilement.

On l'a trouvé composé de :

Eau et oxygène.....	0,144
Peroxyde de fer.....	0,440
Oxyde rouge de manganèse.....	0,018
Oxyde de chrome..... .	traces.
Alumine soluble.....	0,056
Argile et sable.....	0,342
Carbonate de chaux.....	traces.
	1,000

Il contient 30,5 pour 100 de fer métallique.

16°. *Minerai de Granvelle.* — Il forme des amas discontinus d'une faible étendue, à une petite profondeur au-dessous de la surface du sol; il se compose de grains bien arrondis dont la grosseur ne dépasse pas celle d'un pois. Il ne renferme pas notablement de grains magnétiques. On pré-

tend qu'il est cuivreux; je n'ai pu y reconnaître la présence du cuivre. Il est assez vraisemblable que les minerais regardés comme cuivreux sont ceux qui contiennent de petits noyaux de pyrite de fer que les ouvriers confondent avec le cuivre.

Il a donné à l'analyse :

Eau	0,150
Peroxyde de fer	0,648
Oxyde rouge de manganèse	0,008
Oxyde de chrome	traces.
Alumine soluble	0,070
Argile et sable	0,114
Carbonate de chaux	0,010
	1,000

Il contient 45 pour 100 de fer métallique.

17°. *Minerai du Pernot.* — Ce minerai est en gros grains de forme irrégulière. On l'exploite à une faible profondeur au-dessous de la surface; il recouvre le terrain tertiaire supérieur, et on peut le considérer soit comme en constituant la dernière assise, soit comme le produit d'une alluvion un peu plus récente. La grande quantité de matières terreuses qu'il renferme rendra son traitement peu avantageux dans le haut fourneau, à moins qu'on ne l'emploie pour servir de fondant à des minerais très-alumineux comme le minerai de Grandvelle.

Il a été trouvé composé de :

Eau	0,116
Peroxyde de fer	0,302
Oxyde rouge de manganèse	0,030
Oxyde de chrome	traces.
Alumine soluble	0,022
Argile et sable	0,536
Carbonate de chaux	»
	1,006

Il contient 21 pour 100 de fer métallique.

18°. *Minerai d'Échevanne.* — Ce minerai est employé en proportion considérable dans le lit de fusion du haut fourneau de Battrans. On l'exploite dans le terrain tertiaire moyen à 5 ou 6 mètres de profondeur au plus. Les grains de minerai sont en général bien ronds, et leur grosseur ne dépasse pas celle d'un pois. Ils ne sont pas mélangés de grains magnétiques. Par le nitre, le minerai donne la réaction du chrome d'une manière très-prononcée.

L'analyse a donné :

Eau	0,140
Peroxyde de fer	0,530
Oxyde de manganèse	0,010
Oxyde de chrome	0,002
Alumine soluble	0,052
Carbonate de chaux	0,028
Argile et sable	0,232
	0,994

Il a donné 36 pour 100 de fer métallique.

On voit, d'après la composition de ce minerai, qu'il doit être fondu avec des minerais un peu siliceux.

19°. *Minerai de fer de Chantes.* — Ce minerai est en grains irréguliers, de grosseur variable. On l'exploite pour le haut fourneau de Lenflandey. Le terrain qui le renferme paraît appartenir à l'étage tertiaire supérieur.

Il a donné à l'analyse :

Eau et oxygène	0,156
Peroxyde de fer	0,518
Oxyde rouge de manganèse	0,016
Oxyde de chrome	traces.
Alumine soluble	0,048
Argile et sable	0,256
	0,994

Le minerai de Chantes renferme 35,7 pour 100 de fer métallique; on pourrait, à la rigueur, le fondre seul avec addition de castine.

Lorsqu'on introduit dans un flacon à deux tubulures contenant du zinc pur et de l'acide chlorhydrique étendu, une dissolution du minerai de Chantes dans l'acide chlorhydrique pur, et qu'on allume le jet de gaz hydrogène qui se dégage par un tube effilé en recevant la flamme sur une capsule en porcelaine, on observe que celle-ci se couvre d'un grand nombre de taches brunes, brillantes, qui présentent tous les caractères de l'arsenic métallique. Le minerai de Chantes contient donc une certaine quantité d'arséniate de fer, et c'est probablement à la présence de ce corps qu'on doit attribuer ce résultat que les fontes produites par les minerais de Chantes et des environs ne sont pas de première qualité.

Les minerais de Pesmes, Autrey, la Résie-Saint-Martin, Valcey, qui sont renommés pour la qualité des fontes qu'ils produisent, ne donnent, quand on les essaye dans l'appareil de Marsh, que des taches extrêmement faibles, tandis que la plupart des minerais de la Haute-Saône donnent par ce procédé des indices certains de la présence de l'arsenic.

L'existence de l'arsenic dans les fontes de la Haute-Saône et dans les fers qui proviennent de leur affinage me paraît bien constatée d'après le fait suivant : quand on passe au cylindre des barreaux de fer de $0^m,04512$ de côté pour en faire du fer marchand de petit échantillon, on remarque dans beaucoup d'usines une odeur très-sensible et parfaitement caractérisée d'acide arsénieux.

20°. *Minerai de fer d'Aïssey* (Doubs). — Ce minerai est exploité par galeries à la partie inférieure des calcaires du premier étage jurassique, au contact des marnes du lias. On l'emploie comme fondant dans le fourneau de la Grâce-Lieu (Doubs); sa poussière est d'un brun rouge et n'est pas magnétique. Quand on la traite par l'acide chlorhydrique étendu et froid, on obtient une liqueur incolore qui précipite en bleu par le cyanure rouge de potassium et de

fer, et qui contient par conséquent du protoxyde de fer. Cette base s'est dissoute en même temps que les carbonates de chaux et de magnésie; le minerai renferme à la fois du carbonate de fer et du peroxyde de fer; l'acide carbonique qui se dégage quand on traite la matière par les acides possède une odeur fortement bitumineuse.

L'analyse a donné pour la composition du minerai :

Carbonate de chaux.....	0,411
Carbonate de magnésie.....	0,054
Carbonate de fer.....	0,052
Peroxyde de fer.....	0,169
Oxyde de manganèse..... ..	0,008
Alumine soluble.....	0,024
Oxyde de chrome.....	traces.
Argile et silice gélatineuse.....	0,224
Eau et bitume.....	0,059
	1,001

D'après cette composition, le minerai d'Aïssey ne renferme que 14,3 pour 100 de fer métallique. On ne l'emploie guère dans le haut fourneau que pour servir de fondant aux minerais argileux. Sa composition présente de l'intérêt quand on la compare à celle d'autres minerais exploités à la même hauteur géologique. Ainsi le minerai de Laissey (Doubs), dont on trouvera l'analyse plus loin, s'est déposé certainement dans le prolongement de la couche exploitée à Aïssey, et cependant il ne renferme pas sensiblement de protoxyde de fer; la présence du protoxyde de fer paraît liée à celle de la matière bitumineuse qui existe en proportion très-notable dans le minerai d'Aïssey. On peut concevoir facilement que la décomposition de la matière organique qui a produit le bitume ait pu exercer une action réduisante sur le peroxyde de fer au moment de son dépôt. D'ailleurs, la composition des fers carbonatés des houillères prouve que l'association du car-

bonate de fer et des matières bitumineuses est un fait naturel assez commun.

21°. *Minerai de fer exploité sur le territoire de Grandville* (canton dit *les Parmegnins*). — La proportion de fer métallique que contiennent les cinq minerais dont les essais suivent, a été déterminée pour chacun d'eux au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux liquide versée dans la liqueur qui renferme le peroxyde de fer combiné avec l'acide chlorhydrique. On sait que l'acide sulfureux ramène le peroxyde de fer dans sa dissolution au minimum d'oxydation en passant à l'état d'acide sulfurique. D'après le poids du sulfate de baryte obtenu, on peut donc calculer très-exactement le peroxyde de fer contenu dans un poids donné du minerai.

L'opération s'effectue d'une manière très-simple. On dissout 5 grammes de minerai dans l'acide chlorhydrique pur, et l'on filtre. Il est essentiel que le fer soit dans la liqueur au maximum d'oxydation. Pour tous les minerais en grains de la Haute-Saône, comme ils dégagent du chlore quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on peut être certain que tout le fer se trouve à l'état de perchlorure dans la liqueur. On ajoute à la dissolution, chauffée à 60 ou 80 degrés, de l'acide sulfureux liquide mélangé de chlorure de barium. La liqueur se trouble presque instantanément, et au bout d'un certain temps, on s'aperçoit à la teinte qu'elle prend que l'action est complétement achevée. On fait bouillir, pour chasser l'excès de gaz acide sulfureux; on ajoute un excès de chlorure de barium, on filtre et on calcine le sulfate de baryte obtenu : 1 de sulfate de baryte correspond à 0,67 de peroxyde de fer.

On détermine de cette manière le peroxyde de fer; on dose l'argile dans la même opération, et on évalue la perte au feu; on a par différence le poids des autres bases qui entrent dans la composition du minerai.

On a obtenu pour le minerai de Granville, qui est mêlé

de nodules calcaires, les nombres suivants :

Perte au feu.	0,166
Peroxyde de fer.....	0,512
Résidu insoluble.....	0,206
Autres bases.....	0,116
	1,000

Sa teneur en fer métallique est de 35,5 pour 100.

22°. *Minerai de Mont-le-Vernis* (canton dit *les Côtes*). Le minerai brut rend au lavage les 0,25 de son volume de minerai lavé; celui-ci est en grains irréguliers assez gros, mêlés de cailloux siliceux appelés chailles. Il contient quelques grains magnétiques; mais l'acide chlorhydrique dissout le minerai avec dégagement de chlore, ce qui prouve que tout le fer se trouve dans la liqueur à l'état de peroxyde. On y a trouvé :

Perte au feu.....	0,124
Peroxyde de fer..... ...	0,370
Résidu insoluble.....	0,442
Autres bases.....	0,064
	1,000

Sa teneur en fer métallique est de 25,6 pour 100; il ne renferme pas trace de calcaire. Les 0,064 de matières solubles autres que le peroxyde de fer se composent d'alumine et d'oxyde de manganèse.

23°. *Minerai de Boursières.* — En grains assez gros, arrondis, il ne contient pas de chailles ni de cailloux calcaires; sa teneur en fer métallique est de 35 pour 100. On y a trouvé :

Perte au feu.....	0,140
Peroxyde de fer.....	0,506
Résidu insoluble.....	0,288
Autres bases.....	0,066
	1,000

24°. *Minerai de Raze* (canton dit *les Moullemonts*). — Grains

assez gros, irréguliers, friables, poussière brune; l'acide chlorhydrique en dégage beaucoup de chlore; il ne contient pas notablement de calcaire. Quand on introduit sa dissolution dans l'appareil où l'on prépare l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, on obtient sur les capsules de porcelaine des taches très-larges et parfaitement caractéristiques de l'arsenic. L'essai a donné les nombres suivants :

Perte au feu	0,180
Peroxyde de fer	0,494
Résidu insoluble	0,216
Autres bases	0,110
	1,000

Il contient 34,4 pour 100 de fer métallique. Les 0,110 de matières solubles sont formés en grande partie d'oxyde de manganèse.

25° *Minerai du bois communal de Clans.* — Grains ronds, peu volumineux, quelques parties magnétiques. On y a trouvé :

Perte au feu	0,154
Peroxyde de fer	0,560
Résidu insoluble	0,190
Autres bases	0,096
	1,000

Il contient 38,7 pour 100 de fer métallique; il renferme une proportion notable d'alumine soluble, et il est classé pour cette raison dans les minerais dits *mines froides*, qui exigent des fondants siliceux.

26°. *Recherches sur la présence du chrome dans les minerais de fer de la Haute-Saône.* — On a recherché la présence de l'oxyde de chrome dans plusieurs minerais de fer en grains du département de la Haute-Saône, et on a trouvé des traces plus ou moins notables dans tous. Le minerai de Choye est celui dans lequel on en a rencontré davantage;

il renferme 0,0022 d'oxyde vert de chrome, et une trace d'oxyde de titane.

Un minerai oolithique du terrain néocomien provenant de Boucherans (Jura), essayé par le nitre, a donné la réaction du chrome.

On n'en a pas rencontré dans les minerais oolithiques qui se trouvent à la base du terrain jurassique dans le département de la Haute-Saône.

VI. — *Analyse d'une cadmie du haut fourneau de Treveray* (Meuse).

Cette cadmie est en masse formée de zones concentriques d'un vert plus ou moins foncé. Elle renferme çà et là des grenailles de plomb métallique. Sa densité a été trouvée égale à 4,97 à la température de 15 degrés : traitée par l'acide chlorhydrique, elle laisse dégager une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Le résidu insoluble se compose de grains sableux et de plomb métallique.

L'analyse a donné :

Oxyde de zinc	0,916
Protoxyde de fer	0,030
Protoxyde de plomb	0,016
Sulfure de plomb	0,016
Plomb métallique	0,014
Silice et sable	0,008
	1,000

VII. — *Analyses de calcaires.*

1°. *Calcaire de Melin* (Doubs). — Ce calcaire appartient à la formation des marnes irisées, qui présente dans sa partie moyenne une assez grande épaisseur de calcaire magnésien. L'échantillon qui a été examiné est assez tendre; sa cassure, d'un brun très-clair, présente quelques lamelles spathiques. Il ne contient pas de débris organiques : on y

a trouvé :

Carbonate de chaux.....	0,532
Carbonate de magnésie.....	0,368
Peroxyde de fer.....	0,012
Argile.....	0,066
Eau et perte.....	0,022
	1,000

Ce calcaire renferme environ 4 atomes de carbonate de chaux pour 3 atomes de carbonate de magnésie; mais comme les lamelles spathiques qu'on y remarque sont très-probablement du carbonate de chaux à peu près pur, il est à présumer que la pâte de la roche est l'espèce minérale formée de la réunion des deux carbonates atome à atome, ainsi qu'on l'observe en général pour les couches situées dans l'est de la France, à ce niveau géologique.

La chaux qu'on obtient par la cuisson du calcaire de Melin jouit des propriétés qui permettent de l'utiliser dans les constructions hydrauliques.

2° *Dolomie de Bucey-les-Gy.* — Ce calcaire est exploité à la séparation du troisième étage jurassique et du terrain néocomien, près du village de Bucey-les-Gy, et tout à côté de la route départementale de Vesoul à Gray. Ses couches plongent au nord-ouest de 15 à 18 degrés; on l'emploie pour fabriquer des chaux hydrauliques qui sont estimées dans le pays. Il est jaunâtre, à cassure terreuse, et tachant les doigts. Lorsqu'on le traite par les acides, l'acide carbonique qui se dégage a une odeur légèrement bitumineuse. On a constaté qu'il renfermait à la fois du protoxyde et du peroxyde de fer. Il contient :

		Acide carbonique.	
Carbonate de chaux.....	0,485	0,211	
Carbonate de magnésie....	0,405	0,209	0,215
Carbonate de fer.....	0,016	0,006	
Peroxyde de fer.....	0,014		
Alumine soluble.....	0,006		
Eau et bitume.....	0,016		
Argile.....	0,058		
	1,000		

Le calcaire analysé présente donc la composition chimique de la dolomie.

Le résidu argileux insoluble dans les acides ne renferme pas de grains sableux.

VIII. — *Composition chimique du wolfram.*

1°. ***Analyse du wolfram de Limoges et du wolfram de Zinnwald.*** — Jusqu'à ces derniers temps, on avait considéré le wolfram comme une combinaison d'acide tungstique avec les protoxydes de fer et de manganèse. Dans un travail récent (*Annales de Chimie et de Physique,* t. II, page 532), M. Schaffgotsch a annoncé que ce minéral renfermait de l'oxyde de tungstène et non pas de l'acide tungstique. Il a déduit cette conséquence des résultats de ses analyses, qui lui ont toutes donné un excès de poids de 5 à 6 centièmes lorsqu'il dosait le tungstène à l'état d'acide tungstique. M. Wöhler était parvenu, de son côté, à la même conclusion, en se fondant sur les résultats de l'action du chlore sur le wolfram ; on obtient ainsi un sublimé de chloride tungstique ; et comme l'acide tungstique n'est pas altéré par le chlore, M. Wöhler en a conclu que le wolfram contenait de l'oxyde de tungstène qui, dans cette réaction, se change en acide tungstique et en chloride tungstique.

Une expérience facile à exécuter m'a paru pouvoir décider la question. Le wolfram est attaquable par l'acide chlorhydrique bouillant, et laisse un résidu bien reconnaissable d'acide tungstique. Si ce minéral renferme effectivement de l'oxyde de tungstène, l'attaque doit se faire avec dégagement d'hydrogène. Or, en employant pour cette expérience de l'acide bien dépouillé de chlore libre, je n'ai pu recueillir la moindre trace de gaz hydrogène. Le wolfram s'est attaqué, comme à l'ordinaire, en laissant un dépôt jaune d'acide tungstique. La liqueur contenait le fer entièrement à l'état de protoxyde.

A la suite de cette expérience, qui m'a paru bien con-

cluante, j'ai répété l'analyse du wolfram. J'ai examiné deux variétés de ce minéral : l'une provenait des environs de Limoges, l'autre de Zinnwald. Après l'avoir phorphyrisé avec beaucoup de soin, j'ai fait l'attaque dans un ballon à long col par l'acide chlorhydrique bouillant que j'ai renouvelé plusieurs fois, jusqu'à ce que le résidu fût d'un beau jaune. J'ai filtré et lavé le dépôt à l'eau bouillante. Ce lavage doit être longtemps continué pour enlever les dernières traces de chlorure de fer et de manganèse que l'acide tungstique retient avec beaucoup de force. L'acide tungstique resté sur le filtre a été lavé à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque, qui a laissé pour résidu le wolfram non attaqué, que l'on déduit de la quantité totale. Je n'ai jamais pu, dans aucune de mes expériences, attaquer complétement le wolfram par l'acide chlorhydrique. Lors même que le dépôt paraissait jaune et bien pur, il restait toujours 4 à 5 centièmes de wolfram non attaqué qui, du reste, n'avait éprouvé aucune altération ; la dissolution ammoniacale était évaporée à siccité dans une capsule de platine, puis grillée, ce qui donnait l'acide tungstique. La dissolution chlorhydrique des oxydes était rapprochée presque à siccité pour chasser l'excès d'acide. Il s'en séparait une petite quantité d'acide tungstique, qu'on filtrait et que l'on traitait ensuite par l'ammoniaque pour le réunir à la liqueur principale.

La dissolution des oxydes a été précipitée par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité, composé de sulfures de fer et de manganèse, a été redissous dans l'acide chlorhydrique, et les oxydes ont été séparés par le procédé connu au moyen du succinate d'ammoniaque. Le manganèse a été dosé à l'état de protoxyde. La liqueur, précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, a été évaporée à siccité, et a donné, par calcination, un résidu dans lequel on ne trouve que des traces impondérables d'acide tungstique. Le wolfram de Limoges laisse ainsi une quantité très-notable de sulfate de magnésie ; le wolfram de Zinnwald, traité de

la même manière, donne un résidu de sulfate de chaux, sans magnésie. La présence de ces deux bases n'avait pas encore été signalée dans le wolfram.

J'ai vérifié les résultats obtenus par le procédé que je viens de décrire, en fondant le wolfram avec trois fois son poids de carbonate de soude, et reprenant la masse fondue par l'eau bouillante ; j'ai reconnu ainsi qu'il restait toujours avec les oxydes une petite quantité de soude que les lavages n'avaient pu enlever.

Voici les résultats des analyses :

Wolfram des environs de Limoges (fragments de clivage).

	I.	II.	III.
Acide tungstique	75,69	76,36	76,30
Protoxyde de fer	19,05	»	19,12
Protoxyde de manganèse	4,61	»	4,53
Magnésie	»	0,75	0,83

	IV.	V.	Carbonate de soude.
Acide tungstique	76,44	76,20	»
Protoxyde de fer	19,49	»	19,10
Protoxyde de manganèse	4,32	»	4,48
Magnésie	0,81	»	0,80

Ces résultats donnent en moyenne :

	Oxygène.	
76,20	15,415	
19,19	4,369	5,684
4,48	1,005	
0,80	0,310	

Wolfram de Zinnwald (fragments d'un gros cristal).

	Par l'acide chlorhydrique. I.	Par le carbonate de soude. II.
Acide tungstique	75,99	»
Protoxyde de fer	9,45	9,78
Protoxyde de manganèse	14,07	13,85
Chaux	0,56	0,40

Ce qui donne en moyenne :

	Oxygène.	
75,99	15,356	
9,62	2,190	5,456
13,96	3,131	
0,48	0,135	
100,05		

Ces deux séries d'analyses ne présentent qu'un très-léger excès de poids. Ce résultat vient confirmer celui que j'avais déduit de l'action de l'acide chlorhydrique sur ce minéral.

Le résultat obtenu par M. Wöhler en chauffant le wolfram dans un courant de chlore peut s'expliquer en admettant que l'acide tungstique cède une partie de son oxygène aux protoxydes de fer et de manganèse, et se comporte alors, en présence du chlore, comme de l'oxyde de tungstène.

Les deux minéraux présentent un léger excès de base par rapport à l'acide tungstique. On ne peut pas les considérer cependant autrement que comme un sel neutre, dont la formule serait :

$$WO^3, (FeO, MnO, CaO, MgO).$$

Toutes les bases combinées à l'acide tungstique étant isomorphes et donnant, lorsqu'elles se trouvent en diverses proportions dans le wolfram, des minéraux également isomorphes, je ne pense pas qu'on doive admettre des formules différentes pour les wolfram provenant de diverses localités, en se fondant sur ce que les bases paraissent s'y trouver à peu près en proportions atomiques. Cependant, en admettant des sels doubles, le wolfram de Limoges serait représenté par la formule

$$3(WO^3, FeO) + WO^3, (MnO, MgO),$$

celui de Zinnwald, par la formule

$$2(WO^3, FeO) + 3[WO^3(MnO, CaO)].$$

Je ferai remarquer ici que le tungstate de chaux naturel

(schéélin calcaire), dont la formule est WO^3, CaO, ne cristallise pas dans le même système que le wolfram ; c'est un nouvel exemple de dimorphisme.

2°. *Constitution chimique du wolfram.* — L'Académie a reçu dernièrement communication d'une Note de M. Margueritte sur la composition du wolfram. Je m'étais occupé, quelque temps auparavant, du même sujet, à l'occasion d'un travail de M. Schaffgotsch sur ce minéral, et j'avais conclu de mes recherches sur deux variétés, l'une de Limoges, l'autre de Zinnwald, qu'il fallait revenir à l'ancienne opinion sur la composition de cette espèce et la considérer comme un tungstate neutre contenant des protoxydes de fer et de manganèse, de la magnésie et de la chaux. M. Margueritte, tout en admettant l'exactitude de mes analyses, les interprète d'une autre manière, et représente la composition du wolfram par la formule

$$W^4 O^6 (Fe^2 O^3, Mn^2 O^3)$$

qui équivaut à

$$2 [WO^3 (MnO, FeO)].$$

J'ai répété les expériences sur lesquelles M. Margueritte appuie cette manière de voir, mais je n'ai pas obtenu les mêmes résultats.

Du wolfram de Limoges en poudre impalpable a été mis en digestion à la température ordinaire, avec de l'acide chlorhydrique concentré et bien dépouillé de chlore libre, dans un petit flacon à l'émeri qui a été exactement rempli de liquide. Au bout de quarante-huit heures, le wolfram était à peine attaqué et conservait sa couleur d'un brun rouge. La liqueur décantée et étendue d'eau se trouble et laisse déposer de l'acide tungstique. Essayée, soit par les prussiates, soit par l'ammoniaque, elle a donné tous les caractères des sels de protoxyde de fer ne contenant qu'une trace de peroxyde.

En versant de nouvel acide sur le dépôt resté au fond du

flacon, et essayant le liquide après une longue digestion, j'ai constamment obtenu de l'acide tungstique qui s'est précipité en étendant la liqueur d'eau, et toutes les réactions des sels de protoxyde de fer. Au bout de sept à huit jours, on commence à apercevoir au fond du vase un dépôt sensible d'acide tungstique, et en même temps des parties colorées en bleu; mais il n'y a encore qu'une très-faible portion du minéral attaquée.

Cette coloration en bleu d'une partie de l'acide tungstique s'explique aisément par l'expérience suivante :

Si l'on prend de l'acide tungstique, provenant de la décomposition du tungstate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, et qu'on le mette en digestion avec de l'acide chlorhydrique concentré et du protochlorure de fer, on le voit immédiatement se colorer en bleu. Ce dépôt bleu ne renferme pas de fer; car en le lavant par décantation, d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, jusqu'à enlèvement complet du chlorure de fer, puis le traitant par quelques gouttes d'une dissolution aqueuse de chlore, on le change instantanément en acide tungstique, et la liqueur ne contient pas une trace de fer.

La quantité d'oxygène que cède l'acide tungstique pour se colorer en bleu est très-peu considérable, car c'est à peine si la liqueur acide qui surnage le dépôt bleu accuse des traces de peroxyde de fer par les réactifs.

Si, au lieu de traiter l'acide tungstique par le protochlorure de fer et l'acide chlorhydrique concentrés, on étend la liqueur d'eau, on n'aperçoit pas de coloration. La coloration bleue obtenue dans le premier cas disparaît en étendant la liqueur.

Ainsi donc, l'acide tungstique, mis en présence de l'acide chlorhydrique concentré et du protochlorure de fer, devient bleu; le même résultat a dû se produire dans la décomposition du wolfram par l'acide chlorhydrique.

M. Margueritte pense que l'acide tungstique, et le prot-

oxyde de fer ne peuvent pas exister en combinaison : on produit cependant facilement le tungstate de protoxyde de fer en précipitant une solution concentrée et chaude de tungstate d'ammoniaque par du protosulfate de fer : il se forme un dépôt d'un rouge briqueté dont les caractères sont les suivants :

Traité par l'acide chlorhydrique étendu, il donne un dépôt non coloré d'acide tungstique, et la liqueur renferme du protochlorure de fer.

Traité par le même acide concentré, il donne un dépôt d'acide tungstique coloré en bleu, et cependant il y a très-peu de peroxyde de fer dans la dissolution qui surnage.

Par la potasse caustique à froid, il produit immédiatement un dépôt blanc-verdâtre qui, exposé à l'air, prend rapidement la couleur de l'hydrate de peroxyde de fer. La liqueur filtrée, essayée par un acide, donne un dépôt abondant d'acide tungstique.

Les faits qui précèdent montrent clairement que l'acide tungstique et le protoxyde de fer peuvent exister en combinaison, et que la production d'un composé bleu, dans la décomposition du wolfram par l'acide chlorhydrique, tient à une réaction secondaire du protochlorure de fer sur l'acide tungstique.

Il me paraît donc évident que le wolfram renferme le tungstène à l'état d'acide tungstique en combinaison avec les protoxydes de fer et de manganèse. La présence d'une petite quantité de magnésie et de chaux reconnue dans les analyses des deux variétés de wolfram que j'ai examinées, aurait été aussi tout à fait inexplicable, s'il avait fallu considérer le fer et le manganèse à un autre état que celui de protoxyde.

IX. — *Analyse du cuivre gris de Mouzaïa.*

On exploite depuis quelque temps en Algérie, au pied du col de Mouzaïa, une mine de cuivre qui paraît fort impor-

tante. Les filons sont composés principalement de fer carbonaté et de cuivre gris. On trouve ce dernier tantôt en masses compactes, tantôt en cristaux dont la forme dominante paraît se rapporter à celle d'un dodécaèdre rhomboïdal, mais avec de nombreuses modifications sur les arêtes et sur les angles.

M. Berthier a donné déjà (*Annales des Mines*, 3e série, tome XIX, page 697) quelques indications sur ce minerai. Les échantillons qu'il a examinés provenaient de la crête des filons, et se trouvaient notablement altérés. M. Berthier n'en a pas fait l'analyse complète. Il s'est contenté de déterminer leur teneur en argent, qu'il a trouvée de 0,0008 pour 1 de minerai.

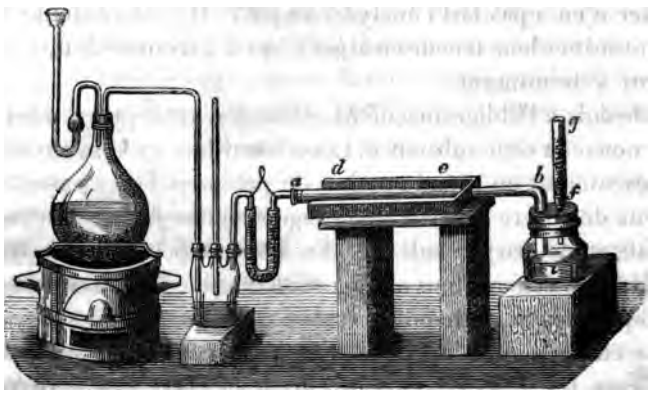
Je dois à l'obligeance de M. Masson d'avoir pu examiner de nouveau cette substance. Les échantillons qu'il m'a remis présentaient un grand nombre de petits cristaux très-éclatants de cuivre gris sur une gangue composée de fer carbonaté et de baryte sulfatée. En laissant pendant quelque temps ces échantillons en digestion dans de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, le carbonate de fer s'est dissous, et il a été facile dès lors d'isoler complétement du reste de la gangue les petits cristaux de cuivre gris que l'acide chlorhydrique n'avait nullement altérés.

Des essais qualificatifs faits par les méthodes ordinaires ont prouvé que cette substance contenait du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre, du fer et du zinc. J'y ai recherché le plomb, le bismuth et le mercure sans en trouver la moindre trace. Plusieurs essais faits au laboratoire de l'École des Mines, sur divers échantillons que M. Masson nous avait confiés, ne nous ont pas donné d'argent en quantité notable. Ce résultat, comparé à celui obtenu par M. Berthier, montre que l'argent est réparti fort irrégulièrement dans l'étendue des filons.

La densité des cristaux a été à 23 degrés de 4,749.

J'ai employé, pour analyser le cuivre gris de Mouzaïa, la méthode de M. H. Rose, qui consiste à se servir du chlore sec, mais en modifiant légèrement son appareil. M. H. Rose se sert d'un tube recourbé à deux boules, qui est embarrassant pour l'introduction et la pesée des matières. En outre, la poudre métallique, étant placée tout entière dans une des boules de l'appareil, ne présente à l'action du chlore qu'une faible surface, ce qui rend l'attaque longue et difficile.

Je me suis servi de préférence de la disposition suivante :



abc est un large tube en verre vert, qui a été recourbé à angle droit en *b*. La poudre métallique a été pesée dans un autre tube en verre plus étroit, ouvert aux deux bouts, dont la longueur était d'environ $0^m,12$, et qu'on introduisait en *de* dans la partie horizontale du large tube recourbé. Celui-ci plongeait de quelques centimètres dans une solution d'acide tartrique. Après avoir traversé cette solution, les gaz s'échappaient dans l'air par le tube *fg*, long de $0^m,20$, qui était rempli de fragments de porcelaine mouillés par la liqueur tartrique. L'expérience m'a prouvé que cette précaution était nécessaire pour retenir complétement les chlorures volatils.

Le courant de chlore sec arrivait par l'extrémité *a* du tube recourbé qui était placé sur une grille en tôle de $0^m,20$ de longueur, et chauffé avec du charbon. L'attaque a eu lieu avec la plus grande facilité. Le cuivre gris absorbe déjà le chlore à la température ordinaire. Il faut chauffer avec précaution dans le commencement de l'expérience et éviter, vers la fin, d'élever la température jusqu'au ramollissement du verre. A cette température, le protochlorure de cuivre serait volatilisé en quantité très-notable avec les autres chlorures. En opérant sur 2 grammes environ de matière, l'attaque était toujours terminée en moins d'une heure. On laissait refroidir l'appareil, puis on en retirait le tube *de* qu'on mettait en digestion dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. La dissolution dans l'eau acide a toujours été complète sans aucun résidu de gangue ou de matière inattaquée.

La liqueur tartrique retenait le soufre, l'antimoine et l'arsenic avec du fer et du zinc. On a lavé avec soin le tube recourbé *abc*, ainsi que le tube rempli de fragments de porcelaine, et toutes ces liqueurs ont été réunies dans le même flacon. On a chauffé légèrement pour se débarrasser du chlore libre, puis on a recueilli, sur un filtre pesé sec, le soufre non dissous, dont la proportion était toujours très-faible. Dans l'une des analyses, la dissolution avait été complète. La liqueur filtrée a été précipitée par le chlorure de barium, ce qui a donné le reste du soufre. On s'est débarrassé de l'excès de baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on a fait bouillir la liqueur filtrée avec de l'acide sulfureux pour changer l'acide arsénique en acide arsénieux. L'hydrogène sulfuré a précipité de cette solution des sulfures d'antimoine et d'arsenic qu'on a recueillis sur un filtre bien sec et desséchés à 100 degrés, jusqu'à ce que leur poids devint tout à fait constant. Les sulfures ont été analysés de la manière suivante : une partie de la matière

a été traitée par l'eau régale, et on a dosé le soufre partie à l'état libre, partie à l'état de sulfate de baryte; une autre partie des sulfures a été chauffée dans un tube à boule au milieu d'un courant d'hydrogène. Le soufre et l'arsenic ont été entraînés en totalité. On a pesé l'antimoine qui restait dans la boule; l'arsenic a été dosé par différence.

La liqueur d'où l'on avait séparé l'antimoine et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré contenait encore du fer et du zinc. On l'a réunie à celle qui renfermait les chlorures non volatils, mais dont on avait préalablement séparé le cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre a été redissous sur le filtre même par de l'eau régale chaude versée goutte à goutte. Puis la liqueur acide a été précipitée par la potasse étendue et bouillante. On a dosé le cuivre à l'état d'oxyde noir.

Quant à la liqueur qui contenait encore le fer et le zinc avec de l'acide tartrique, on l'a saturée par de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité a été redissous dans l'eau régale, et la liqueur obtenue traitée par un excès d'ammoniaque. Le fer a été dosé à l'état de peroxyde. La liqueur ammoniacale évaporée fortement à sec avec un excès de carbonate de soude a donné l'oxyde de zinc.

Voici les résultats de trois analyses et d'une attaque par l'eau régale, faite simplement pour doser le soufre :

	I.	II.	IIIe	IV.
				Attaque par l'eau rég.
	Sur 1gr,7095.	Sur 2gr,0975.	Sur 2gr,457.	Sur 1gr,978.
Soufre....	27,37	26,94	non dosé.	27,45
Antimoine.	14,54	non dosé.	15,00	»
Arsenic...	8,98	non dosé.	9,26	»
Cuivre....	41,35	41,90	41,45	»
Fer.....	4,74	4,67	4,58	»
Zinc.....	2,30	2,20	2,21	»
	99,28			

La moyenne de toutes ces déterminations donne (1) :

			Rapports atomiques.
Soufre.....	27,25		13,625
Antimoine.....	14,77	1,831	3,776
Arsenic.....	9,12	1,945	
Cuivre.....	41,57		10,505
Fer.....	4,66	1,331	1,881
Zinc.....	2,24	0,550	
	99,61		

Si l'on compare la composition du cuivre gris de Mouzaïa à celle des minéraux de la même espèce qui proviennent d'autres localités, on leur trouvera la plus grande analogie avec celui de Sainte-Marie-aux-Mines qui a donné à M. H. Rose :

Soufre.....	26,83
Antimoine.....	12,46
Arsenic.....	10,19
Cuivre.....	40,60
Fer.....	4,66
Zinc.....	3,69
Argent.....	0,60
	99,03

Il me reste à examiner si la formule générale que M. Henri Rose attribue aux cuivres gris,

$$S^{21}(Sb, As)^{6}Cu^{16}(Fe, Zn)^{4}$$
$$= 2[4(SCu^{2}, (S^{3}Sb^{2}, S^{3}As^{2})] + 4\left\{\begin{matrix} SFe \\ SZn \end{matrix}\right\}, (S^{3}Sb^{2}, S^{3}As^{2})$$

est applicable au cuivre gris de Mouzaïa.

Le rapport de 6 à 21 ou de 2 à 7, qui représente, d'après

(1) On a admis pour représenter les atomes :

$S = 200,0$, $As = 468,75$, $Sb = 806,45$,
$Cu = 395,7$, $Zn = 406,6$, $Fe = 350,0$.

la formule précédente, celui de l'antimoine et de l'arsenic réunis au soufre, se retrouve très-exactement avec le cuivre gris de Mouzaïa. Mais la proportion de fer et de zinc est ici beaucoup trop faible pour satisfaire à la formule de M. H. Rose.

La tennantite du Cornwall, dont les cristaux se rapportent à ceux du cuivre gris, se trouve dans le même cas que le minéral de Mouzaïa. M. Kudernatsch y a trouvé :

		Rapports atomiques.	
Soufre.....	27,76	13,98	7
Arsenic.....	19,10	4,07	2
Cuivre.....	48,94	12,36	»
Fer.....	3,57	1,02	»
Antimoine...	traces.	»	»
Quartz.....	0,08	»	»
	99,45		

On peut lever la difficulté d'une manière satisfaisante, si l'on admet qu'une double molécule de cuivre Cu^2 peut remplacer une molécule de fer ou de zinc, ou, si l'on veut, que le protosulfure de cuivre Cu^2S est isomorphe dans ces combinaisons avec les protosulfures de fer et de zinc FeS, ZnS.

En admettant qu'il en soit ainsi, la composition de la plupart des cuivres gris analysés par M. H. Rose et la composition du cuivre gris de Mouzaïa se représentent bien par la formule générale très-simple

$$S^7 (Sb, As)^2 (Cu^2, Fe, Zn)^4$$

qui donnerait la formule équivalente :

$$4 \left\{ \begin{matrix} S\,Cu^2 \\ S\,Zn \\ S\,Fe \end{matrix} \right\}, (S^3\,Sb^2, S^3\,As^2).$$

Cette formule s'applique également aux cuivres gris et à la tennantite. Entre ce dernier minéral, qui ne renferme que de l'arsenic et le cuivre gris de Zilla, analysé par

M. H. Rose, qui ne contient que de l'antimoine, viennent se placer les cuivres gris de Sainte-Marie-aux-Mines et de Mouzaïa, qui contiennent à peu près parties égales d'arsenic et d'antimoine, et permettent ainsi de rapprocher les deux termes extrêmes de cette série de minéraux.

X. — *Analyse du kupfernickel d'Ayer.*

Ce minéral provient d'Ayer, dans la vallée d'Annivier (Haut-Valais). Ses caractères physiques sont ceux que présente habituellement le kupfernickel. Il forme des masses compactes sans trace de cristaux, mais qui paraissent parfaitement homogènes. Il est mélangé de chaux carbonatée laminaire qu'on en sépare facilement par l'acide chlorhydrique étendu.

La densité du minerai purifié a été trouvée de 7,39, à la température de 16 degrés.

L'analyse a été faite en traitant le minéral purifié par l'eau régale. On a précipité l'acide sulfurique par le chlorure de barium, puis l'excès de baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique. On a changé l'acide arsénique en acide arsénieux par l'ébullition avec de l'acide sulfureux, puis l'arsenic a été précipité par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic pesé bien sec a été analysé, en le traitant par l'eau régale, pour obtenir le soufre; en chauffant une autre portion dans un courant d'hydrogène, il est resté un faible résidu d'antimoine. La liqueur débarrassée du sulfure d'arsenic, a été rapprochée avec de l'acide nitrique et précipitée par l'ammoniaque en excès; il s'est fait un précipité peu abondant de peroxyde de fer, qui retenait un peu de nickel, à en juger par sa couleur. On l'a redissous sur le filtre même dans l'acide chlorhydrique; puis la liqueur a été traitée par le carbonate de baryte à froid. Le peroxyde de fer s'est précipité seul. On l'a séparé aisément du carbonate de baryte avec lequel il était mélangé. La liqueur contenant le nickel a été traitée par l'acide sulfurique, puis on

a réuni la liqueur filtrée à la dissolution ammoniacale qui contenait le reste du nickel. Celle-ci a été précipitée par la potasse à l'alcool employée en excès. On a recueilli le précipité, lavé à l'eau bouillante, et dosé le nickel à l'état d'oxyde. Quant à la liqueur ammoniacale, elle a donné par le sulfhydrate d'ammoniaque un léger précipité noir qui a été recueilli, calciné et pesé, et qui a mis hors de doute avec le borax la présence du cobalt.

En réunissant tous ces résultats, on a trouvé dans une analyse faite sur 2 grammes du minéral :

		Rapports atomiques.	
Arsenic.....	54,05		115,0
Antimoine.....	0,05		
Nickel.....	43,50	118,0	120,2
Cobalt.....	0,32	0,9	
Fer.....	0,45	1,3	
Soufre.....	2,18		10,9
Gangue.....	0,20		
	100,75		

Le rapport atomique de l'arsenic au nickel est bien évidemment ici de 1 à 1, comme dans l'espèce Ni As qui constitue le kupfernickel ordinaire; mais il est nécessaire de tenir compte du soufre qui existe probablement à l'état d'arsénio-sulfure de nickel Ni As S (nickel gris), dans lequel le nickel et l'arsenic se trouvent dans le même rapport que dans le kupfernickel : il y aurait 10 à 12 pour 100 de nickel gris, à l'état de mélange intime, dans le minéral d'Annivier.

XI. — *Rapport adressé à M. le Ministre des Travaux publics sur l'existence du platine dans certains minerais du département de l'Isère.*

M. l'ingénieur en chef des mines Gueymard a annoncé, dans le courant de l'année 1848, qu'il avait reconnu l'existence du platine dans un certain nombre de minerais métalliques provenant des Alpes dauphinoises, et il a commu-

niqué cette découverte à M. le Ministre des Travaux publics, en le priant de vouloir bien en faire constater la réalité. M. le Ministre m'ayant chargé de ce travail, je consigne dans le présent Rapport l'indication du procédé que j'ai suivi ainsi que des résultats obtenus.

Les premiers minerais qui m'ont été transmis par M. Gueymard ont été classés par cet ingénieur en six groupes différents, les uns indiqués comme platinifères, les autres comme ne renfermant que de l'argent et de l'or. Ces minerais consistent généralement en cuivre gris plus ou moins mélangé de cuivre carbonaté vert. Je les ai essayés par plusieurs moyens différents. Tantôt les minerais ont été fondus avec la litharge seule, tantôt avec un mélange de litharge et de flux noir après grillage, tantôt enfin ils ont été scorifiés avec du plomb. Cette dernière méthode paraît être celle qui a le mieux réussi à M. Gueymard. Le plomb obtenu par l'un des trois procédés indiqués a été soumis à la coupellation. Le platine devait se concentrer avec l'or et l'argent dans le bouton de retour obtenu.

Le bouton de retour a été traité par l'acide nitrique pur. Dans la plupart des cas, il n'est resté aucun résidu appréciable, ce qui établissait l'absence de l'or dans le minerai. La dissolution nitrique devait retenir le platine; car on sait que ce métal, quand il est allié à une forte proportion d'argent, devient entièrement soluble dans l'acide nitrique. Pour rechercher le platine dans la liqueur, j'en ai précipité l'argent par l'acide chlorhydrique, filtré et évaporé à siccité pour obtenir le platine à l'état de chlorure. Dans un grand nombre de cas, l'évaporation à siccité n'a laissé aucun résidu; dans un petit nombre d'essais, le liquide évaporé à sec a laissé dans la capsule de porcelaine une tache jaune qui pouvait avoir été produite par du chlorure de platine. J'y ajoutais une très-petite quantité de sel ammoniac et une goutte d'eau, et je reprenais par l'alcool faible afin de reconnaître s'il ne se séparerait pas quelques grains cristal-

lisés de chlorure double platinique. Quand cette circonstance s'est présentée, j'ai voulu confirmer la présence du platine en révivifiant le métal par la calcination du précipité de chlorure double. J'ai obtenu un produit gris, d'aspect métallique, insoluble dans l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique isolés, soluble dans l'eau régale, et avec lequel j'ai pu reproduire le précipité jaune de chlorure double ammoniacal insoluble dans l'alcool faible.

Le procédé que je viens d'indiquer m'a paru le seul certain pour constater la présence du platine, parce qu'il permet d'isoler le métal et d'en examiner tous les caractères. Je crois pouvoir affirmer qu'on pouvait recueillir ainsi moins d'un dixième de milligramme de platine, en sorte qu'en opérant sur 50 grammes de minerai, on pouvait mettre en évidence la présence de $\frac{1}{500000}$ de platine.

Quand on verse du protochlorure d'étain dans une solution qui contient du perchlorure de platine, on obtient une coloration brune qui peut faire reconnaître, d'après M. Fischer, l'existence de $\frac{1}{200000}$ de platine dans une liqueur. M. Gueymard s'est servi de ce procédé pour rechercher le platine. Je n'ai pas voulu me borner à cette seule réaction, craignant qu'elle ne pût être produite aussi par des corps autres que le platine. Ainsi, une solution qui renferme les plus légères traces d'or donne par l'addition du sel d'étain une coloration brun-rouge comparable en tout à celle que produit le platine. J'ai donc cru devoir m'en tenir au procédé indiqué plus haut comme étant le plus convenable pour la recherche qui m'avait été confiée.

Voici le résultat des essais. M. Gueymard n'ayant pas fait connaître les localités d'où proviennent les minerais essayés, j'ai dû me contenter d'indiquer les numéros et les lettres par lesquels ils ont été désignés.

Premier groupe.

Minerai marqué A. — Ce minerai a donné $0^{gr},03935$ d'argent pour 1 gramme de minerai; pas de platine.

Minerai marqué B. — Rendement en argent, $0^{gr},035$ pour 1 gramme de minerai ; je n'ai pas trouvé de platine.

Minerai marqué C. — Rendement en argent, $0^{gr},0217$ pour 1 gramme ; pas de platine.

Minerai marqué D. — Rendement en argent, $0^{gr},0222$ pour un gramme ; pas de platine.

Minerai marqué E. — Rendement en argent, $0^{gr},03425$ pour 1 gramme ; pas de platine.

Ces minerais, très-riches en argent, n'ont pas donné de platine en quantité assez considérable pour pouvoir l'isoler. Les liquides ont donné quelques réactions par le protochlorure d'étain, mais ces réactions n'étaient pas parfaitement nettes.

Second groupe.

Minerai marqué K. — 10 grammes de minerai ont donné à l'essai un bouton de retour pesant 1 milligramme seulement, lequel s'est dissous tout entier dans l'acide nitrique. La liqueur était incolore. Après avoir été débarrassée de l'argent par l'acide chlorhydrique, elle n'a donné, par l'évaporation à siccité, que des traces très-faibles de chlorure platinique.

M. Gueymard annonce que le minerai marqué K lui a toujours donné la réaction du platine.

Minerai marqué L. — Poids du bouton de retour $0^{gr},007$ pour 10 grammes de minerai. Le bouton d'argent traité par l'acide nitrique a donné une solution incolore qui ne renfermait pas notablement de platine. Il est resté quelques lamelles noires insolubles dans l'eau régale, mais en proportion trop minime pour que leur véritable nature pût être constatée. M. Gueymard pense que ces lamelles appartiennent à du rhodium.

Minerai marqué M. — L'essai fait sur 15 grammes a donné $0^{gr},014$ d'argent. Le bouton de retour traité par l'acide nitrique a donné lieu aux mêmes résultats que le minerai marqué L.

Minerai marqué N. — Ce minerai a donné $0^{gr},009$ d'argent pour 20 grammes de matière essayée, soit 45 grammes aux 100 kilogrammes de minerai ; pas de platine.

Minerai marqué O. — $0^{gr},002$ d'argent pour 20 grammes de minerai, soit $0^{gr},0001$ seulement.

Les minerais des troisième, quatrième, cinquième et sixième groupes ne m'ont pas fourni d'indices bien concluants de platine.

M. Gueymard a bien voulu m'adresser, dans le courant de mai 1849, un nouvel échantillon formé d'un mélange de cuivre gris et de cuivre carbonaté vert qu'il annonce comme provenant de la rive droite du Bens, entre Presles et Saint-Hugon (Savoie).

Ce minerai a été grillé, puis traité par l'acide sulfurique étendu pour enlever l'oxyde de cuivre. Le résidu a été fondu avec deux fois son poids de litharge et une fois son poids de flux noir. Le plomb obtenu a été passé à la coupelle.

Cent grammes de minerai brut se sont réduits à 70 grammes par le grillage et le traitement par l'acide sulfurique faible.

Trente-cinq grammes de matière grillée et traitée par l'acide sulfurique ont été fondus avec 70 grammes de litharge et 35 grammes de flux noir. Le culot de plomb obtenu pesait 24 grammes ; il a laissé à la coupelle un bouton de retour pesant $0^{gr},043$, soit $0^{gr},860$ par kilogramme de minerai brut. On a dissous l'argent dans l'acide nitrique pur. Il n'est resté aucun résidu. La liqueur nitrique précipitée par l'acide chlorhydrique, filtrée et rapprochée presque à siccité, a donné un précipité sensible par l'addition de l'alcool et d'un peu de sel ammoniac. Le chlorure double obtenu, révivifié, a donné moins d'un demi-milligramme de platine, ce qui indiquerait que le minerai renferme moins de $\frac{1}{100000}$ de platine.

L'essai du même minerai grillé fait par scorification avec du plomb a donné les mêmes résultats que le précédent.

M. Gueymard m'a envoyé également un bouton de retour pesant environ 7 milligrammes et qu'il m'annonçait comme provenant de minerais semblables à ceux qui m'avaient été soumis. Ce bouton de retour contenait de l'argent et une très-forte proportion de platine. Aucun de mes essais ne m'a donné de bouton de retour d'une composition comparable à celle de ce grain métallique. On peut en conclure que le platine est réparti d'une manière fort irrégulière dans les filons où se trouvent les minerais examinés.

On peut donc déduire comme conclusion des essais qui précèdent, qu'il existe du platine dans certains des minerais de cuivre qui ont été examinés, ce qui confirme l'intéressante découverte faite par M. Gueymard. Mais je ne saurais me prononcer sur la question de savoir s'il y aura lieu d'exploiter le platine, puisque aucun de mes essais ne m'a fourni ce métal en proportion appréciable à la balance. M. Gueymard a été plus heureux et a pu obtenir des boutons de retour assez riches en platine, à en juger par celui qu'il m'a envoyé. Il y a donc lieu d'étudier de plus près la distribution du platine dans les gîtes où se trouvent les minerais de cuivre.

L'existence du platine dans l'argent du commerce a été constatée récemment par M. Pettenkofer, essayeur de la monnaie de Munich (1). Il est donc permis de penser que l'existence du platine dans les minerais argentifères est un fait plus général qu'on ne le pense, et que des recherches analogues à celles de M. Gueymard feront découvrir ce métal dans beaucoup de minerais où sa présence n'avait point encore été soupçonnée.

---

(1) (*Annalen der Physik und Chemie*, tome LXXIV, page [illegible]. — Quand on traite par l'acide sulfurique de l'argent contenant de l'or et du platine, ce platine reste avec l'or et altère si fort sa malléabilité, qu'on est obligé de fondre l'or obtenu avec du nitre pour la lui rendre. M. Pettenkofer a retiré plus de 500 grammes de platine des [illegible] obtenues à la monnaie de Munich. Les alliages d'argent platinifères en contenaient encore [illegible]

XII. — *Rapport sur les causes de l'altération des plombs employés comme chéneaux sur les bâtiments du Ministère de la Guerre.*

Par une décision, en date du 14 décembre 1849, M. le Ministre des Travaux publics a institué une Commission chargée d'examiner les causes de l'altération qu'ont éprouvée des chéneaux en plomb placés sur des bâtiments qui dépendent du Ministère de la Guerre. Cette Commission, dont j'ai eu l'honneur de faire partie, m'a confié l'examen chimique des produits provenant de l'altération observée, ainsi que la recherche des causes qui pouvaient l'avoir amenée.

Les feuilles de plomb qui forment les chéneaux sont en contact avec du plâtre, dans toute la partie horizontale qui correspond au fond du chéneau. Elles se recourbent et vont s'engager d'un côté sous les tuiles de la couverture, tandis que de l'autre elles se relèvent et s'appliquent sur un madrier longitudinal en bois de chêne pour former la paroi antérieure du chéneau. L'altération ne s'est manifestée que dans la partie de la feuille de plomb en contact avec le bois de chêne ; la feuille de plomb a été singulièrement amincie et même percée en plusieurs endroits. Le métal s'était transformé en une matière blanche très-pesante qui se détachait facilement du reste de la feuille. La pose des chéneaux remontait à 1841 ; les feuilles avaient donc été percées à jour en moins de neuf ans.

J'ai examiné d'abord les croûtes blanches qui se détachaient de la feuille de plomb. Elles consistent, comme on pouvait s'y attendre, en carbonate de plomb entièrement soluble, avec une vive effervescence, dans l'acide acétique ou l'acide nitrique faible. J'ai cherché alors à reconnaître si la matière altérée ne renfermait pas quelque sel soluble qui permît d'expliquer sa formation; 100 grammes de matière blanche ont été traités par l'eau distillée. La liqueur filtrée;

évaporée avec précaution jusqu'à siccité, a laissé une quantité appréciable d'un sel blanc très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et qui a présenté, en outre, les propriétés suivantes :

En le traitant par l'acide sulfurique légèrement étendu, on a eu un abondant précipité de sulfate de plomb. Une forte odeur acide s'est manifestée en chauffant très-légèrement la liqueur.

La solution aqueuse du sel précipite à froid la solution de nitrate d'argent. Le précipité cristallin qui se forme, se dissout quand on étend la liqueur d'eau chaude.

La solution du sel précipite également en blanc par le protonitrate de mercure.

Le sulfate de peroxyde de fer donne un précipité blanc de sulfate de plomb et une liqueur rouge.

Tous ces caractères s'accordent pour établir l'existence d'une quantité très-appréciable d'acétate de plomb dans les produits de l'altération. Pour la rendre plus certaine encore, j'ai pris une portion de l'eau de lavage du carbonate et je l'ai fait bouillir avec une petite quantité de massicot. Après quelques minutes d'ébullition, j'ai filtré et j'ai fait passer dans la liqueur un courant de gaz acide carbonique qui a produit immédiatement un dépôt nacré de carbonate de plomb.

L'existence de l'acétate de plomb étant mise tout à fait hors de doute dans les produits de l'altération du plomb, il est facile de concevoir comment cette altération s'est produite et propagée. La théorie de la fabrication de la céruse est maintenant bien établie, et l'on sait qu'une très-faible quantité d'acétate de plomb peut suffire, en présence de l'air et de l'acide carbonique humide, pour produire en peu de temps la transformation en carbonate de lames épaisses de plomb métallique; l'acétate, dont la présence a été constatée dans les produits de l'altération des plombs, a dû agir comme il le fait dans la préparation de la céruse

hollandaise, et servir d'intermédiaire entre le métal et les gaz, savoir : l'oxygène et l'acide carbonique provenant de l'atmosphère ou de la décomposition lente du bois.

La nature chimique des produits de l'altération étant bien constatée, j'ai cherché immédiatement à reproduire artificiellement le même phénomène par des expériences directes. Du plomb en feuilles minces bien décapées et brillantes a été placé dans une capsule de porcelaine et recouvert avec de la sciure de bois de chêne humectée. Huit jours à peine s'étaient écoulés et déjà les feuilles de plomb étaient couvertes de points blancs de carbonate de plomb. La face tournée du côté de l'air extérieur en présentait plus que la face inférieure. Au bout d'un mois, l'altération des plombs était déjà extrêmement prononcée.

Les mêmes feuilles de plomb, stratifiées dans une capsule de porcelaine avec du sable siliceux humecté, n'ont pas présenté de traces d'altération analogue ; elles s'étaient seulement ternies et légèrement oxydées à leur surface, mais on n'y remarquait pas de points blancs de carbonate de plomb. La transformation du plomb en carbonate peut donc être considérée comme produite par la présence et le contact du bois.

J'ai examiné en même temps si d'autres essences que le chêne étaient susceptibles de produire sur le plomb des altérations analogues. Des lames de plomb mises en contact avec de la sciure de sapin humide, ont donné aussi, après huit ou dix jours, des points blancs de carbonate de plomb. L'altération a continué à se propager, quoique un peu moins rapidement qu'avec le bois de chêne.

Le contact de la sciure avec le plomb ne paraît pas nécessaire pour produire sa transformation en carbonate. Une feuille de plomb suspendue à 2 centimètres au-dessus de la sciure de bois mouillé, n'a éprouvé aucune altération tant qu'elle n'a pas été mouillée, mais en y projetant quelques gouttelettes d'eau, on n'a pas tardé à voir paraître

des écailles blanches de carbonate de plomb sur ces points mouillés.

J'ai dû rechercher également si d'autres métaux éprouveraient, dans les mêmes circonstances, une altération analogue. J'ai répété les expériences sur le zinc. Des feuilles minces de ce métal placées dans la sciure de bois humide se sont légèrement oxydées après quelques jours de contact, mais au bout d'un mois l'altération n'avait pas fait de nouveaux progrès.

Il paraît démontré par les expériences qui précèdent, que le contact ou même le voisinage des matières ligneuses humides avec du plomb en feuilles détermine l'oxydation et la transformation de ce métal en carbonate, avec une certaine rapidité qui dépend, sans aucun doute, de la décomposition plus ou moins rapide du bois au contact de l'air et de l'eau. La présence de l'acétate de plomb dans les écailles qui se sont détachées de la surface des feuilles des chêneaux, établit que la formation du carbonate de plomb s'opère, dans ce cas, par des réactions analogues à celles qui ont lieu dans la préparation de la céruse. L'origine de l'acide acétique que l'on rencontre en combinaison ne peut être attribuée qu'au bois lui-même. On sait que l'acide acétique est un des produits de la distillation du bois, mais on n'en avait pas encore signalé l'existence dans ceux de l'altération du bois à la température ordinaire, sous l'influence de l'air et de l'eau. La décomposition du bois est déterminée par celle des matières azotées qui existent dans le tissu ligneux et qui agissent à la manière des ferments, en provoquant l'altération de la cellulose et du ligneux. La cellulose, qui a une composition isomérique à celle de l'amidon, et qui se transforme en sucre sous l'influence de l'acide sulfurique, peut bien éprouver la même modification par l'action de ces ferments. Le sucre une fois formé se changerait en alcool sous la même influence, et celui-ci en acide acétique. L'odeur particulière et assez forte que dégage la sciure de

bois humide montre bien qu'il se produit dans la décomposition d'autres principes que l'eau et l'acide carbonique.

La cause de l'altération étant déterminée, voici les moyens qu'il paraîtrait convenable d'employer pour l'éviter à l'avenir.

Le renouvellement facile de l'air aux surfaces de contact entre le bois et le plomb sera probablement un des meilleurs moyens de préservation. Un courant d'air constamment entretenu doit enlever les vapeurs acétiques et l'acide carbonique produits par la putréfaction, au fur et à mesure qu'ils se produisent, et empêcher leur action sur le plomb. Si, dans un grand nombre de circonstances, le plomb en contact avec le bois n'a pas été altéré, après plusieurs années de juxtaposition, il paraît convenable de l'attribuer à ce que l'air pouvait se renouveler continuellement entre les surfaces de contact.

L'eau en se renouvelant souvent aux surfaces de contact entre le bois et le plomb, aurait pour effet d'enlever l'acide acétique et l'acétate de plomb qui se produirait, et d'éliminer par conséquent l'agent le plus actif de l'altération du métal; mais ce procédé serait complétement impraticable dans le cas dont il s'agit.

Si les moyens qui viennent d'être indiqués ne suffisaient pas, on pourrait essayer aussi des bois préparés par l'emploi des antiseptiques, à l'exception pourtant de ceux conservés par le pyrolignite de fer, qui produiraient sans doute une altération plus rapide que le bois à l'état naturel.

En résumé :

L'altération des plombs des chéneaux du Ministère de la Guerre est certainement due au contact des madriers en bois sur lesquels ils reposent, puisqu'on a pu reproduire un mode d'altération identique par le contact de lames de plomb avec de la sciure de bois humide.

Les bois résineux paraissent susceptibles de produire la même altération que les bois durs, quoique plus lentement.

Le renouvellement facile de l'air entre les surfaces du bois et du métal en contact, ou un suintement d'eau continu entre les mêmes surfaces, paraissent être les moyens préservatifs les plus simples.

Toutes les causes qui s'opposeront à la putréfaction du bois auront aussi pour effet d'empêcher l'altération du plomb.

Il paraît convenable d'essayer des chéneaux en zinc au contact du bois. Rien n'annonce que ce contact soit de nature à provoquer l'oxydation et la destruction du métal.

II.

Analyses de minéraux d'origine organique.

Analyse élémentaire de quelques bitumes minéraux.

Les analyses de bitumes minéraux dont je vais donner les résultats, ont été faites en employant les procédés que M. Regnault a suivis pour déterminer la composition des différentes espèces de combustibles minéraux, et qu'il a décrits dans son Mémoire inséré au tome XII des *Annales des Mines*. Ainsi, dans l'opération qui sert à doser l'hydrogène et le carbone, le fond du tube à combustion était occupé par une quantité de chlorate de potasse fondu suffisante pour produire l'oxygène nécessaire à la réoxydation du cuivre réduit, à la combustion des dernières parcelles de carbone, et pour chasser complétement à la fin de l'opération l'eau et l'acide carbonique dans les appareils de condensation. Le tube à combustion était préalablement desséché dans le vide à une température de 100 degrés environ, à l'aide de la petite pompe pneumatique de M. Gay-Lussac.

L'azote a été déterminé par le procédé de M. Dumas, en remplaçant toutefois le carbonate de plomb par le bicarbonate de soude.

1° *Bitume de Bastennes.* — Le bitume de Bastennes a été examiné déjà par M. Berthier, qui a fait connaître ses principales propriétés et la richesse du minerai qui le produit (*Annales des Mines,* tome XIII, p. 610). La matière dont j'ai fait l'analyse immédiate est ce qu'on appelle la graisse qui est extraite du minerai par la macération dans l'eau bouillante. Le bitume ainsi purifié est d'un noir pur, son odeur est assez forte. Il est déjà très-mou à la température ordinaire et s'attache aux corps sur lesquels il est placé. Sa densité à la température de 12 degrés est de 1,131. Chauffé pendant une heure dans le vide à 130 degrés, il n'a perdu que 0,002 de son poids.

I. 1^{gr},242 de bitume ont donné 0,105 de cendres blanches, ne faisant pas effervescence avec les acides.

II. On a fait deux combustions par l'oxyde de cuivre :

1°. 0,357 ont donné 0,281 d'eau et 1^{gr},013 d'acide carbonique.

2°. 6,328 ont donné 0,262 d'eau.

On déduit de là pour la composition du bitume :

	I.	II.	Moyenne.
Hydrogène.....	8,75	8,85	8,80
Carbone..... .	78,50	»	78,50
Oxygène et azote..	4,30	»	4,25
Cendres.....	8,45	»	8,45
	100,00		100,00

III. 0,880 ont donné 12^{cc},5 de gaz à la température de 16 degrés et sous la pression barométrique de 0,759. Le gaz n'a pas rougi par le mélange avec quelques bulles d'air.

En faisant les corrections relatives à la température, à la pression et à l'état hygrométrique, on trouve 11^{cc},6 pour le volume du gaz supposé sec, et ramené à zéro et à la pression de 0^{m},760 ; ce volume correspond en poids, pour 100, à 1,65.

On aura donc pour la composition du bitume.

Hydrogène	8,80
Carbone	78,50
Oxygène	2,60
Azote	1,65
Cendres	8,45
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Hydrogène	9,58
Carbone	85.74
Oxygène	2,88
Azote	1,80
	100,00

IV. Un morceau de bitume pesant 6gr,72 a donné par calcination brusque dans un creuset de platine 1gr,50 de coke très-boursouflé, d'où l'on déduit :

Matières volatiles	77,70
Charbon	13,90
Cendres	8,40
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Matières volatiles	84,80
Charbon	15,20
	100,00

2° *Bitume de Pont-du-Château* (Auvergne).—Le gisement du bitume de Pont-du-Château ne m'est pas connu, mais il est probable qu'il appartient au terrain tertiaire, et qu'il se trouve en rapport avec des coulées basaltiques, comme on l'observe au Puy de la Poix, près de Clermont. Les échantillons de minerai que j'ai examinés renferment tous la même espèce de bitume, mais leur richesse est très-variable, ainsi que

la nature de la matière pierreuse qui en forme la gangue. Quelquefois le bitume se présente presque tout à fait pur à la surface d'une roche verdâtre qui ne renferme pas elle-même de bitume, et qui éclate avec violence quand on l'expose à l'action du feu. C'est ce bitume presque pur que j'ai soumis à l'analyse. Il est solide à la température ordinaire, mais il se ramollit déjà dans la main, et fond complétement à une température très-peu élevée; sa cassure est conchoïde et d'un beau noir. On peut le pulvériser grossièrement, mais il n'est pas possible de le porphyriser, et sa poussière, qui est d'un brun noir, s'agglomère spontanément. J'ai trouvé sa densité égale à 1,068 à la température de 12 degrés. Il se dissout en partie dans l'éther et presque complétement dans l'essence de térébenthine. Jeté sur un feu bien allumé, il brûle en pétillant et en lançant de tous côtés des étincelles très-vives. Chauffé avec précaution dans un tube à une température de 110 à 120 degrés, il se boursoufle beaucoup et laisse dégager une proportion considérable d'eau qui conserve, quoique à un faible degré, l'odeur propre au bitume lui-même. C'est au dégagement de cette eau qu'il convient d'attribuer la faculté que possède le bitume de décrépiter par l'action d'une chaleur brusque.

1gr,885 de bitume exposé pendant deux heures à la température de 160 degrés dans un bain d'huile ont perdu 0gr,382 d'eau ou 20,26 pour 100.

Cette eau paraît être intimement mélangée avec le bitume. Elle s'en sépare en partie seulement dans le vide à froid, lorsque la matière se trouve réduite en poudre grossière.

Toutes les analyses ont été faites sur le bitume dépouillé d'eau en le tenant en fusion dans une cornue en verre, plongée dans un bain d'huile maintenu pendant deux heures à la température de 150 à 170 degrés centigrades.

I. 1gr,068 de bitume desséché, ont donné 0,019 de cen-

dres un peu rougeâtres, ne faisant pas effervescence avec les acides.

II. On a fait deux analyses par l'oxyde de cuivre :

1°. 0,326 ont donné 0,280 d'eau et 0,896 d'acide carbonique.

2°. 0,348 ont donné 0,292 d'eau et 0,960 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent pour la composition du bitume :

	I.	II.	Moyenne.
Hydrogène.	9,52	9,30	9,41
Carbone.	75,99	76,27	76,13
Oxygène et azote.	12,69	12,63	12,66
Cendres.	1,80	1,80	1,80
	100,00	100,00	100,00

III. Trois expériences ont été faites pour déterminer la proportion d'azote.

1°. $0^{gr},873$ de bitume ont donné $17^{cc},5$ de gaz qui n'a pas rougi par l'introduction de quelques bulles d'air. Température 13 degrés, pression $0^{m},756$.

Volume du gaz sec ramené à zéro et à 0,760 : $16^{cc},2$.

Azote pour 100 : 2,34.

2°. 0,900 de bitume ont donné $17^{cc},6$ de gaz, qui a très-légèrement rougi par l'introduction de quelques bulles d'oxygène, ce qui prouve que la proportion d'azote est un peu trop forte. Température 16 degrés, pression 0,755.

Gaz sec ramené à zéro et à 0,760 : $16^{cc},2$.

Azote en poids pour 100 : 2,27.

3°. 0,900 ont produit $18^{cc},2$ de gaz à la température de 16 degrés et sous la pression de 0,760. Ce gaz n'a pas rougi par le mélange de quelques bulles d'air.

Gaz sec ramené à zéro et à 0,760 : $16^{cc},8$.

Azote en poids pour 100 : 2,36.

La moyenne de ces trois analyses donne pour la proportion d'azote en poids pour 100 : 2,32.

La composition définitive du bitume sera donc :

Hydrogène	9,41
Carbone	76,13
Oxygène	10,34
Azote	2,32
Cendres	1,80
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Hydrogène	9,58
Carbone	77,52
Oxygène	10,53
Azote	2,37
	100,00

IV. Cinq grammes de bitume desséché ont donné par calcination au creuset de platine 0,40 de coke très-boursouflé, d'où l'on tire pour l'analyse immédiate :

Matières volatiles	92,00
Charbon	6,20
Cendres	1,80
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Matières volatiles	93,70
Charbon	6,30
	100,00

Les autres variétés de minerai de Pont-du-Château, dans lesquelles se trouve engagée la matière bitumineuse, sont :

1°. Un minerai à cassure conchoïde, d'un brun terne, traversé par de nombreuses veines d'un bitume brillant à peu près pur. Il se ramollit à une température peu élevée, et se fond complétement à 100 degrés. Il laisse par calcination et grillage 43 pour 100 d'un résidu argileux un peu rougeâtre, ne faisant pas effervescence avec les acides.

2°. Un grès formé de gros grains de quartz et de feldspath. Chauffé lentement dans une capsule de platine, il se ramollit et s'agglutine à une température peu élevée. Mis en digestion avec l'eau bouillante, il abandonne une certaine quantité de bitume qui vient nager à la surface du liquide. Il perd par calcination et grillage 12 pour 100 environ de son poids.

3°. *Bitume des Abruzzes.* — Ce bitume provient des environs de Naples. Il m'a été remis par M. Durocher, élève ingénieur des mines. Il est solide, très-fragile, à cassure conchoïde et luisante comme celle du jayet. Sa poussière est d'un brun presque noir. Il possède une odeur assez analogue à celle du bitume de Pont-du-Château, mais elle est beaucoup plus faible. L'éther l'attaque à peine, mais il se dissout en grande partie dans l'essence de térébenthine. J'ai trouvé sa densité égale à 1,175 à 13 degrés. Il commence à se ramollir à 100 degrés et fond complétement vers 140 degrés sans qu'il s'en dégage sensiblement de vapeur d'eau.

Avant de l'analyser, j'ai desséché dans le vide sec à une température de 50 à 60 degrés le bitume bien porphyrisé.

I. 0gr,935 de bitume ont donné 0,048 de cendres qui se dissolvent en partie dans les acides avec effervescence.

II. On a fait deux analyses par l'oxyde de cuivre :

1°. 0gr,310 ont donné 0,220 d'eau et 0,872 d'acide carbonique.

2°. 0gr,339 ont donné 0,240 d'eau et 0,951 d'acide carbonique.

On tire de là pour la composition du bitume :

	I.	II.	Moyenne.
Hydrogène.....	7,87	7,85	7,86
Carbone.....	77,71	77,57	77,64
Oxygène et azote..	9,29	9,45	9,37
Cendres.....	5,13	5,13	5,13
	100,00	100,00	100,00

III. On a fait deux dosages d'azote :

1°. $0^{gr},857$ ont donné 7 centimètres cubes de gaz à la température de 16 degrés et sous la pression de 0,755; le gaz n'a pas rougi par l'introduction de quelques bulles d'air.

Volume du gaz sec ramené à zéro et à 0,760 : $6^{cc},50$.

Azote en poids pour 100 : 0,97.

2°. $0^{gr},832$ ont donné $7^{cc},5$ de gaz qui n'a pas rougi non plus par le mélange avec l'air.

Température 14 degrés; pression 0,755.

Volume du gaz sec ramené à zéro et à la pression de 0,760, $7^{cc},00$.

Azote en poids pour 100 : 1,06.

Moyenne des deux expériences, azote : 1,02.

En réunissant tous ces résultats, on obtient pour la composition du bitume de Naples :

Hydrogène	7,86
Carbone	77,64
Oxygène	8,35
Azote	1,02
Cendres	5,13
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Hydrogène	8,28
Carbone	81,83
Oxygène	8,83
Azote	1,06
	100,00

IV. Cinq grammes calcinés au creuset de platine ont donné $1^{gr},55$ d'un coke très-brillant et très-léger, d'où l'on tire pour l'analyse immédiate :

Matières volatiles	69,00
Charbon	26,00
Cendres	5,00
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Matières volatiles.....	72,70
Charbon.....	27,30
	100,00

Le bitume de Naples forme évidemment le passage entre les bitumes très-fusibles et les lignites bitumineux. Le lignite bitumineux d'Ellbogen a fourni à M. Regnault :

Hydrogène.....	7,85
Carbone.....	77,64
Oxygène.....	12,65
Azote.....	1,86
	100,00

composition qui se rapproche déjà beaucoup de celle du bitume de Naples.

4° *Bitume de Pontnavey.* — Ce bitume se trouve disséminé dans un calcaire schisteux qu'on rencontre en très-grandes masses dans plusieurs communes des environs de Belley, et qui fait partie de la sous-division du second étage jurassique connu sous le nom de terrain à chailles. M. Berthier, qui l'a déjà examiné et qui a fait connaitre ses principales propriétés (*Annales des Mines*, tome XIII, page 209), a bien voulu me remettre une certaine quantité de bitume en poudre extrait par l'acide chlorhydrique, pour en faire l'analyse élémentaire. Ainsi préparé, le bitume est en poudre d'un brun pâle, très-légère, qui répand, lorsqu'elle est un peu chauffée, une odeur forte et désagréable. Il est assez difficile de le dépouiller entièrement de son eau hygrométrique, et je n'y suis parvenu qu'en le maintenant pendant plusieurs heures dans le vide sec, à une température voisine de 100 degrés. Chauffé brusquement, ce bitume se décompose sans se fondre, et laisse un charbon fritté et sans consistance dont le volume est le même que celui du bitume employé.

I. 1gr,378 ont donné 0,218 de cendres blanches argileuses.

II. On a fait deux analyses par l'oxyde de cuivre :

1°. 0gr,348 ont donné 0,192 d'eau et 0,696 d'acide carbonique.

2°. 0gr,366 ont produit 0,204 d'eau et 0,737 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.	Moyenne.
Hydrogène.....	6,12	6,18	6,15
Carbone.....	55,30	55,67	55,48
Oxygène et azote..	22,75	22,32	22,54
Cendres.....	15,83	15,83	15,83
	100,00	100,00	100,00

Dans une troisième analyse faite sur la même matière, le tube à combustion n'a pas été desséché dans le vide, et l'on n'a pas employé de chlorate de potasse. Voici les résultats de cette analyse :

0gr,289 ont donné 0,167 d'eau et 0,567 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit :

Hydrogène.....	6,41
Carbone.....	54,25
Oxygène et azote.	23,51
Cendres..	15,83
	100,00

En comparant ce résultat avec ceux précédemment obtenus, on voit qu'il a dû rester dans le tube à combustion une quantité notable de charbon, et qu'ainsi l'emploi du chlorate de potasse est à peu près indispensable pour arriver dans tous les cas analogues à une combustion complète.

III. 0,895 de bitume ont donné 8cc,6 de gaz qui a très-légèrement rougi quand on y a introduit quelques bulles de gaz oxygène. Température 14 degrés, pression 0,755.

Volume du gaz ramené à zéro et à 0,760 : 8cc,00.

Azote en poids pour 100 : 1,12.

On aura donc pour la composition du bitume :

Hydrogène	6,15
Carbone	55,48
Oxygène	21,42
Azote	1,12
Cendres	15,83
	100,00

Ou, en déduisant les cendres :

Hydrogène	7,31
Carbone	65,92
Oxygène	25,44
Azote	1,33
	100,00

Cette analyse présente quelque incertitude, en raison de la proportion considérable de cendres argileuses que renferme le bitume et qui auront abandonné, pendant la combustion, toute leur eau de combinaison. En supposant que la proportion d'eau combinée à l'argile soit les 0,12 du poids de l'argile calcinée, on aurait pour la composition du bitume (déduction faite de l'argile) :

Hydrogène	5,94	7,22
Carbone	55,48	67,43
Oxygène	19,73	23,98
Azote	1,12	1,37
Argile hydratée	17,73	»
	100,00	100,00

D'après M. Berthier, le bitume de Pontnavey donne à l'analyse immédiate :

Charbon	15,00	18,00
Argile	16,00	0,00
Matières volatiles	69,00	82,00
	100,00	100,00

Le tableau suivant renferme les résultats de toutes les analyses précédentes, ainsi que celles du bitume de Cuba et du lignite d'Ellbogen, par M. Regnault, et celle du bitume de Bechelbrun faite par M. Boussingault.

		DENSITÉ.	COMPOSITION, DÉDUCTION FAITE DES CENDRES.				COKE A LA DISTILLATION cendres déduites.	1000 ATOMES de CARBONE SONT UNIS AVEC ATOMES.		
			Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.		Hydrogène.	Oxygène.	Azote.
Bitumes mous à la température ordinaire.	Bechelbrun (M. Boussingault).	.....	87,00	11,20	Oxyg. et azote. 1,80		.....	1587	16	
	Bastennes.	1,131	85,74	9,58	2,88	1,80	15,2	1370	25	18
Fusibles au-dessous de 100 degrés.	Cuba (M. Regnault).	1,063	81,46	9,57	8,97		9,0	1438	84	
	Pont-du-Château.	1,068	77,52	9,58	10,53	2,37	6,3	1513	104	26
Fusibles à 130 degrés.	Naples.	1,175	81,83	8,28	8,83	1,06	27,3	1249	82	11
Infusible.	Pontnavey.	.....	67,43	7,22	23,98	1,37	18,0	1317	272	18
Lignite bitumineux.	Ellbogen (M. Regnault).	1,157	77,04	7,85	12,65	1,86	27,4	1238	125	21

Dans les analyses qui précèdent, partout où l'azote n'a pas été dosé, j'ai compté, pour la détermination du nombre d'atomes, l'oxygène et l'azote comme de l'oxygène pur.

On peut déduire de l'examen du tableau les conséquences suivantes :

1°. Le bitume de Bechelbrun renferme une proportion d'hydrogène beaucoup plus considérable que tous les autres. Il contient 0,015 d'hydrogène de plus que le bitume de Bastennes, avec lequel il paraît cependant avoir d'assez grands rapports.

2°. En passant des bitumes mous à la température ordinaire (Bastennes) à ceux qui sont complétement fusibles au-dessous de 100 degrés, on voit que, la proportion de carbone restant la même, l'oxygène et l'hydrogène augmentent tous les deux et à très-peu près dans les proportions qui constituent l'eau. Ainsi on aura, en comparant les deux bitumes de Bastennes et de Pont-du-Château :

Bastennes.	1.000	atomes de carbone	1.320	hydrogène.
Pont-du-Château.	1.000	»	1.308	»

ou

Bastennes.	25(HO).
Pont-du-Château. .	104(HO).

Si le bitume de Cuba renfermait 1,80 d'azote pour 100, comme celui de Bastennes, sa composition se représenterait par

1.000 atomes de carbone 1.304 hydrogène,

soit :

67 (HO).

La quantité de coke que laisse à la distillation chacun de ces trois bitumes est d'autant moindre qu'il renferme une plus grande proportion d'hydrogène et d'oxygène, ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

3°. La composition des bitumes de Naples et de Pontnavey montre de quelle manière s'opère la transition des

bitumes aux autres combustibles minéraux. Ainsi le bitume de Naples se rapproche beaucoup du lignite bitumineux d'Ellbogen, et on voit par le tableau qu'il n'en diffère que par une moindre proportion d'oxygène. D'un autre côté, le bitume de Pontnavey renferme déjà une proportion considérable d'oxygène, ce qui le rapproche des lignites secs et des tourbes.

4°. La proportion d'azote contenue dans les bitumes qui ont été examinés paraît varier à peu près entre les mêmes limites que dans les autres combustibles minéraux.

III.

Analyse d'eaux naturelles.

1°. *Eau d'un puits creusé dans l'enceinte de la maison de correction de Vesoul.* — Ce puits est tout entier dans les schistes bitumineux et pyriteux qui se trouvent dans la partie supérieure du terrain liasique, au-dessus du calcaire à gryphées.

Trois litres de cette eau ont été évaporés doucement jusqu'à siccité, et le résidu de l'évaporation a été traité successivement par l'alcool, l'eau et l'acide chlorhydrique. On y a trouvé par litre :

	gr
Chlorure de potassium	0,015
Chlorure de magnésium	0,074
Sulfate de chaux	0,126
Carbonate de chaux	0,132
Oxyde de fer	traces.
Silice	0,015
Matières organiques	quantité indéterminée.
Nitrate de potasse	traces.
	0,362

Un litre renferme en outre 62c,2 de gaz composé de :

Acide carbonique	39,0
Oxygène	6,6
Azote	16,6
	62,2

L'eau des fontaines de Vesoul qui provient de sources surgissant à la séparation des calcaires du premier étage jurassique et des marnes du lias, ne renferme qu'une trace de chlorures alcalins et point d'acide sulfurique. Le résidu de l'évaporation à siccité est conséquemment composé de carbonate de chaux dissous dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide carbonique.

La présence de sulfate de chaux dans les eaux qui proviennent des schistes bitumineux du lias paraît due à l'action que les eaux aérées exercent sur les pyrites que contiennent ces schistes. On remarque, en effet, que ces schistes, exposés à l'air, se couvrent d'efflorescences blanches de sulfate de chaux, et l'on a constaté, par une expérience directe, faite en exposant à l'air pendant plusieurs mois cette matière au contact de l'eau, qu'il s'était formé une quantité considérable de sulfate de chaux.

2°. *Eau d'une source de Bordeaux.* — Cette eau provient d'une source trouvée rue Burgeret, à Bordeaux, dans la propriété de M. Paul Vignes; 12 litres environ de cette eau ont été envoyés au laboratoire au nom de la Municipalité de Bordeaux.

Cette eau est remarquable par la forte proportion de matières salines qu'elle renferme (près de 1 millième), et surtout par la grande quantité de nitrate qui s'y trouve. Ce fait semble indiquer que l'eau provient d'un puits et non d'une source jaillissante, bien qu'elle ait été annoncée comme ayant cette dernière origine. M. Berzelius a déjà constaté l'existence des nitrates dans les eaux des puits de

Stockholm, mais pas à beaucoup près en proportion aussi forte que dans l'eau de Bordeaux.

En rapportant les résultats obtenus à 1 litre d'eau, on trouve que l'eau de Bordeaux contient :

	gr
Chlorure de sodium	0,155
Chlorure de potassium	0,011
Nitrate de chaux	0,188
Nitrate de potasse	0,065
Nitrate de magnésie	0,037
Sulfate de chaux	0,130
Carbonate de chaux	0,310
Carbonate de magnésie	0,016
Silice	0,010
Oxyde de fer	traces.
Matières organiques.. quantité indéterminée.	
	0,922

L'analyse a été faite sur le résidu de l'évaporation de cinq litres d'eau; ce résidu a été traité successivement par l'alcool, l'eau et l'acide chlorhydrique.

DEUXIÈME PARTIE.

CÉRAMIQUE.

PREMIÈRE DIVISION.

RECHERCHES D'ANALYSE ET DE SYNTHÈSE.

I.

Recherches sur la composition des matières employées en Chine à la fabrication et à la décoration de la porcelaine. (Premier Mémoire.)

(En commun avec M. Salvétat.)

Les recherches consignées dans ce Mémoire ont été entreprises sur une série de matières premières et de matières colorantes employées en Chine dans la fabrication et dans la décoration de la porcelaine. Ces matières ont été envoyées, pour la plupart, par un prêtre catholique chinois, le P. J. Ly, de la congrégation de Saint-Lazare, qui les a adressées, le 1er novembre 1844, à la Manufacture de Sèvres, sur la demande de M. le Supérieur général, et d'après une Instruction détaillée de M. Alex. Brongniart, administrateur de la Manufacture. Les autres ont été rapportées de Canton par M. Itier, et remises également au Musée céramique de la Manufacture de Sèvres; elles concernent plus spécialement les couleurs employées pour décorer la porcelaine.

Enfin, nous avons trouvé dans une collection également formée par le P. Ly, et qui a été déposée à l'École des Mines par les soins de M. Stanislas Julien, le savant orientaliste, quelques matières premières et quelques couleurs dont nous avons également déterminé la composition.

L'envoi du P. Ly était accompagné d'une description des procédés employés par les Chinois pour préparer les matières à porcelaine dont il adressait en même temps les échantillons. Les rapprochements qu'on a pu tirer de l'examen des matières envoyées, de leur analyse chimique et des détails consignés dans l'intéressante lettre du P. Ly, nous ont fourni, sur la fabrication de la porcelaine chinoise, des données assez exactes pour que nous ayons cru pouvoir les soumettre au jugement de l'Académie. Nous avons pensé qu'il y aurait un véritable intérêt, pour le public et pour les fabricants de porcelaine, à connaître avec précision la nature et la composition des matières dont on se sert dans le pays où l'on fabrique depuis si longtemps, et avec tant d'art et d'habileté, la plus précieuse des poteries. Les comparaisons auxquelles nous serons conduits entre cette fabrication et les diverses fabrications européennes similaires ne seront peut-être pas non plus sans quelque utilité.

Nous nous occuperons successivement dans ce travail :

1°. De la composition des matières qui entrent dans la fabrication de pâtes et des couvertes;

2°. Des émaux ou couleurs employées pour peindre la porcelaine.

PREMIÈRE PARTIE.

Matières employées dans la fabrication.

Nous croyons devoir rapporter ici, avant d'entrer en matière, une partie du texte de la lettre du P. Ly, qui accompagnait les échantillons dont nous donnerons tout à l'heure la composition.

Instructions sur les procédés de fabrication de la porcelaine en Chine.

Messieurs,

« Quoique je ne sois pas habile dans votre langue, j'écris » toutefois quelques mots pour vous faire comprendre la » fabrique de la porcelaine chinoise, touchant les matières » que j'ai procurées pour vous, et que vous désirez avoir. » Toutes les matières de porcelaine sont des pierres que » l'on retire du sol et de rochers, excepté cependant les » matières de *kao-ling* de *Tong-kang* et de *Sy-kang*, retirées » du sol comme des sables qu'on raffine dans l'eau pour » faire descendre les grossièretés ou la lie au fond; on » retire la partie tendre qui est au-dessus pour en faire des » pâtes. Toutes les matières des pierres doivent être broyées » tout à fait en poudre, ensuite on les met dans l'eau et on » les meut avec un bâton, afin que les grossièretés descen- » dent en bas; on retire ensuite la partie qui est au-dessus » pour la faire sécher un peu et faire des pâtes. Toutes les » pâtes sont portées à *King-te-tching*, dans les maisons des » ouvriers. Avant de les mettre en œuvre, d'abord on les » met de nouveau dans l'eau pour les liquéfier; après » qu'elles sont liquéfiées, on les fait repasser dans un crible » très-épais pour ôter les petites pièces; ensuite on les sèche » un peu et on les met en œuvre. Il faut savoir que toutes » les matières de porcelaine ne sont pas retirées d'un même » lieu, mais de divers endroits et très-lointains. Quelques- » unes sont venues de *Khy-men-hien*, quelques-unes de » *Fou-leang-hien*, d'autres de *Yu-kan-hien*, et même de la » province de *Hou-pé*, comme le *chy-kao*. C'est pourquoi à » *King-te-tching* on peut acheter et trouver toutes les ma- » tières déjà broyées et composées en pâte; mais pour avoir » les matières brutes ou naturelles, il faut envoyer des gens » partout pour chercher. Je suis chargé par Monseigneur » Rameaux pour procurer les matières que vous demandez;

» j'ai fait trouver douze matières de porcelaine. Vous devez » savoir qu'aucune matière ne peut toute seule devenir des » vases de porcelaine, mais il faut qu'elles se mêlent les » unes avec les autres; je donne donc l'explication de » chaque matière. Les ouvriers m'ont dit : Quelques-unes » des matières sont prises pour les os de la porcelaine, » comme les *kao-ling* de *Tong-kang* et de *Sy-kang,* les autres » pour le corps de la porcelaine, comme celles de *San-pao-* » *p'ong,* de *Yu-kan-hien,* etc. Si vous vous serviez seulement » de matière de *kao-ling* pour former des vases, ils se fendent » dans la fournaise, parce que la nature de *kao-ling* est trop » dure : au contraire, si les vases sont formés seulement » d'autres matières sans mélange de *kao-ling*, ils se dissolvent » dans le feu (comme les fleurs se fanent sous l'ardeur du » soleil) parce que leur nature est trop faible, et qu'elles » ne peuvent soutenir l'ardeur du feu pendant vingt-quatre » heures. Je distingue quatre qualités de porcelaine. Pour » faire la première ou meilleure qualité, il faut employer » une livre de *kao-ling* de *Tong-kang* mêlée avec deux livres » de matière de *Khy-men;* pour la seconde qualité, il faut » employer quatre livres de *say-pé* de *Tong-kang* mêlées » avec deux livres de *kao-ling* de *Sy-kang;* pour la troisième » qualité, il faut employer deux livres de matières de *San-* » *pao-p'ong* mêlées avec une livre de *kao-ling* de *Tong-kang;* » pour la quatrième qualité, il faut employer une livre de » pâte de *Yu-kan-hien* mêlée avec une livre de *hoa-chy* et » avec une livre de *kao-ling* de *Sy-kang*. Enfin, on emploie » la lie de toutes les pâtes ci-dessus dites pour former des » porcelaines grossières. »

Un premier fait ressort des détails contenus dans la lettre du P. Ly. Il y a des matières qu'on retire du sol comme des sables, et qu'on soumet au lavage pour en retirer les matières argileuses qui en forment la partie la plus ténue. Ce sont les kaolins de *Tong-kang* et de *Sy-kang*. Les autres matières sont retirées des rochers, réduites en poudre, et

la poussière soumise également à la lévigation dans l'eau, pour en séparer les parties grossières. La portion la plus ténue, desséchée légèrement, est ensuite employée concurremment avec l'argile de kaolin pour faire les pâtes à porcelaine de diverses qualités.

Tous ces détails sont parfaitement d'accord avec ce qui se passe dans la fabrication de la porcelaine européenne. Ici, comme en Chine, on soumet au lavage les kaolins bruts, afin d'en retirer la matière argileuse que l'on mêle ensuite, pour composer des pâtes à porcelaine, avec des sables quartzeux et feldspathiques réduits en poudre impalpable par le broyage et la lévigation.

Les analyses des matières envoyées par le P. Ly nous donneront de nouveaux points de rapprochement entre la fabrication chinoise et la fabrication européenne.

Kaolins.

L'envoi du P. Ly comprend deux échantillons de kaolin brut : le kaolin de *Tong-kang*, et le kaolin de *Sy-kang*.

Kaolin de Tong-kang (province de *Fou-leang-hien*). — Ce kaolin brut, soumis au lavage, a donné sur 214 grammes de matière, 91 grammes d'argile desséchée à l'air à la température de 35 à 40 degrés.

L'argile obtenue est très-blanche, douce au toucher. Elle paraît posséder une plasticité comparable à celle de l'argile retirée par le lavage du kaolin argileux de Saint-Yrieix, dont on se sert à la Manufacture de Sèvres. Elle est restée blanche et infusible en la passant au grand feu d'un des fours à porcelaine, mais elle s'est fortement agglomérée : avant calcination, elle ne fait aucune effervescence avec les acides.

Le résidu du lavage renferme beaucoup de quartz parfaitement reconnaissable à ses caractères minéralogiques et à son infusibilité au chalumeau, des cristaux de feldspath

partiellement décomposé, et un grand nombre de lamelles de mica blanc. On y rencontre aussi des agrégats de quartz et de feldspath devenu friable par la décomposition, dans lesquels le quartz est disposé comme dans la variété de granit connue sous le nom de *granit graphique*.

L'argile seule a été analysée. Après avoir déterminé la perte par calcination au rouge vif que subit l'argile simplement desséchée à l'air, on en a attaqué 2 grammes par le carbonate de soude au creuset de platine, et l'on a dosé la silice, l'alumine et l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie par les procédés connus de l'analyse chimique. Une deuxième attaque a été faite au moyen de l'acide fluorhydrique pour doser les alcalis. On a obtenu, à la fin de cette analyse, un mélange de sulfates alcalins et magnésiques que l'on a séparés par l'acétate de baryte. Les alcalis ayant été obtenus à l'état de chlorure, on a essayé s'ils ne contenaient pas de soude en séparant la potasse par le chlorure de platine, et comparant le poids du chloroplatinate, insoluble dans l'alcool, avec celui des chlorures alcalins. On a constaté ainsi que le kaolin de Tong-kang ne contenait pas notablement de soude.

Voici les résultats réunis des deux analyses :

Eau	11,2
Silice	50,5
Alumine	33,7
Oxyde de fer	1,8
Magnésie	0,8
Potasse	1,9
Soude	»
Perte	0,1
	100,0

On trouve la plus grande analogie entre la composition de l'argile de Tong-kang et la suivante qui est celle de l'argile retirée par le lavage du kaolin de Saint-Yrieix :

Eau.....	12,62
Silice.....	48,37
Alumine.....	34,95
Oxyde de fer.....	1,26
Magnésie.....	traces.
Potasse..... / Soude.....	2,40
Perte.....	0,40
	100,00

Kaolin de Sy-kang (province de *Fou-leang-hien*). — Il est très-caillouteux, et ne donne au lavage que 7 pour 100 seulement d'argile. Le reste se compose de grains de quartz, de cristaux de feldspath rosé, en voie de décomposition, et de mica brun ou couleur d'or. Voici les résultats de l'analyse faite sur l'argile; on a mis en regard la composition de l'argile obtenue du lavage du kaolin caillouteux de Saint-Yrieix.

	Kaolin de Sy-kang.	Kaolin de Saint-Yrieix.
Eau.....	8,2	7,2
Silice.....	55,3	56,9
Alumine.....	30,3	31,6
Oxyde de fer.....	2,0	0,5
Magnésie.....	0,4	»
Chaux.....	»	0,5
Potasse.....	1,1	3,4
Soude.....	2,7	
	100,0	100,1

On voit, par ces résultats, que les argiles tirées des kaolins chinois par le lavage ont une très-grande ressemblance avec celles dont nous nous servons dans la fabrication française; il convient pourtant de signaler une légère différence dans leur origine. Les kaolins de Saint-Yrieix proviennent de la décomposition des gîtes de pegmatite. On trouve dans la même carrière la roche feldspathique dure et solide à côté de la même roche kaolinisée et devenue friable. Le mica

est rare dans les résidus du lavage des kaolins. Son abondance dans les résidus du lavage des kaolins chinois, et la nature des autres éléments minéralogiques qui constituent ce résidu, montrent que les kaolins de Tong-kang et de Sy-kang proviennent de la décomposition de véritables roches granitiques. Nous avons signalé plus haut la ressemblance de certains fragments qui se trouvent dans les résidus du lavage, avec le granit graphique.

Le kaolin lavé de Sy-kang, passé au grand feu, a donné un produit jaunâtre. Le kaolin brut a fondu en grande partie, en donnant des taches de fer dues au mica brun qu'il contient.

Quoiqu'il existe d'assez nombreux endroits qui fournissent de la terre à porcelaine, comme le prouvent les noms de ces gîtes soigneusement enregistrés dans l'ouvrage du Chinois Thang-ing, traduit récemment en France par M. Stanislas Julien, par ordre du Ministère de l'Agriculture et du Commerce, les seules matières de Sy-kang et de Tong-kang ont été rapportées en Europe, et nous n'avons pas eu à examiner d'autres kaolins parmi ces substances que les Chinois considèrent comme les *os de la porcelaine,* c'est-à-dire comme l'élément qui donne à cette poterie la propriété de résister sans se fondre à l'action de la chaleur. L'autre portion de la pâte, ou *la chair de la porcelaine,* c'est-à-dire l'élément qui donne la translucidité, est fournie par des roches de diverses localités, mais dont la texture, la composition chimique et les autres caractères paraissent remarquablement uniformes quand on passe d'un gîte à un autre.

Matières que l'on mêle avec le kaolin pour la préparation des pâtes.

L'envoi du P. Ly comprend les matières brutes et les mêmes matières préparées; il explique que l'on rencontre

à *King-te-tching* (1), ville où l'on fabrique d'immenses quantités de porcelaine, toutes les matières broyées, soumises à la lévigation et au tamisage, puis desséchées de nouveau, mais qu'il a fallu envoyer chercher les matières brutes au loin et dans des localités fort éloignées les unes des autres. Nous avons analysé simultanément, toutes les fois que cela nous a été possible, la matière brute et la même matière préparée, et les résultats se trouvent placés l'un à côté de l'autre dans le tableau général des analyses.

La matière désignée dans la collection de l'École des Mines, sous le nom de *Ma-chy*, nous a tellement paru semblable à celle que le P. Ly nomme *Siao-ly*, que nous n'avons pas cru devoir en faire l'analyse; elle renferme de nombreux points de pyrite cubique. Elle provient sans doute de la montagne *Ma-tsang* dont parle Thang-ing dans son ouvrage intitulé *Thien-kong-khaï-we*.

Toutes les roches que nous avons examinées présentent les caractères des pétrosilex. Elles en ont la dureté, la cassure conchoïde et quelquefois esquilleuse, la fusibilité en émail blanc. Leur composition chimique est aussi très-peu variable, comme on le voit par le tableau de la page 356.

Les procédés d'analyse dont nous nous sommes servis sont à peu près les mêmes que ceux indiqués plus haut pour les kaolins. Une attaque a été faite au moyen du carbonate de soude. Elle a permis de doser la silice et toutes les bases autres que les alcalis; ceux-ci ont été déterminés par une attaque par l'acide fluorhydrique. Pour séparer la magnésie des alcalis, nous avons employé, dans les premières analyses, l'acétate de baryte, et, en dernier lieu, le carbonate de baryte et l'acide carbonique, suivant le procédé décrit par l'un de nous (page 249).

---

(1) D'après le P. d'Entrecolles, il y a plus de trois mille fours à porcelaine dans cette ville, dont la population dépasse 1 000 000 d'âmes.

	KHY-MEN-HIEN		SAN-PAO-P'ONG.		SIAO-LY.		TC-KAY-HIEN.			SAY-PÉ.	
	1 Matière brute	1 *bis.* Matière préparée.	2 Matière brute.	2 *bis.* Matière préparée.	3 Matière brute.	3 *bis.* Matière préparée	4 Matière brute.	4 *bis.* Matière préparée.	4 *ter.* Matière préparée.	5 Matière brute.	5 *bis.* Matière préparée.
Perte au feu.....	2,94	3,05	3,10	3,05	3,76	3,25	2,40	2,40	2,60	2,00	2,50
Silice.....	76,20	76,26	74,90	75,00	76,30	76,41	74,70	77,00	74,40	75,40	73,60
Alumine.....	13,60	14,20	14,00	14,15	13,15	13,90	15,90	15,70	15,00	16,00	17,80
Oxyde de fer.....	traces.	traces.	0,80	0,10	0,85	0,90	"	"	traces.	0,10	"
Oxyde de manganèse.	traces.	0,35	0,20	traces.	0,30	traces.	0,10	"	"	traces.	traces.
Chaux.....	0,12	traces.	traces.	0,12	traces.	0,35	0,10	0,20	0,10	0,40	0,50
Magnésie.....	traces.	traces.	traces.	0,15	traces.	traces.	0,20	"	"	traces.	0,10
Potasse.....	3,28	3,00	3,00	3,10	3,10	3,00	6,40	4,70	6,90	6,00	5,50
Soude.....	5,05	4,00	3,90	3,04	2,17	2,50					
Totaux....	101,19	100,86	99,90	98,71	99,53	100,31	99,80	100,00	99,00	99,90	100,00

(1) *Pierre de Khy-men-hien*, en gros fragments; roche d'un blanc un peu grisâtre, recouverte d'oxyde de manganèse en dendrites. Cassure conchoïde et esquilleuse; densité, 2,64. On y distingue quelques cristaux de quartz empâtés dans la masse. La matière fond en émail blanc au chalumeau; passée au grand feu du four à porcelaine de Sèvres, elle s'est fondue, mais non d'une manière complète. Cette roche sert aussi comme couverte.

(1 *bis*.) La même matière lavée et préparée.

Voici comment les matières n° 1 et 1 *bis* sont décrites dans le catalogue du P. Ly.

« N° 1. Pâte et matière brute ou naturelle de Khy-men-
» hien; cette pierre coupée de rochers : d'abord on doit la
» laver et broyer en poudre; ensuite on met les poudres
» dans l'eau pour raffiner, en les remuant avec un bâton,
» pour faire descendre les grossièretés au fond. Après quel-
» que temps on retire la partie qui est au-dessus pour sé-
» cher et faire des pâtes.

» N° 1 *bis*. Même matière toute préparée, lavée et
» broyée. »

L'échantillon n° 1 *bis*, appliqué par immersion sur un morceau de porcelaine de Sèvres, à l'épaisseur ordinaire, et passé au grand feu, a donné une fort belle couverte.

Nous avons soumis aux mêmes épreuves les échantillons provenant de la collection envoyée par M. Rutherford Alcock, et désignés sous le même nom; ils ont conduit aux mêmes résultats, comme on devait s'y attendre.

Il est à remarquer, du reste, que la composition chimique de cette roche se rapproche beaucoup de celle de la pegmatite qui sert dans la fabrication française comme couverte. La couverte dont on fait usage à Sèvres provient d'une roche à grands cristaux de feldspath mêlée de quartz. La poussière qui provient du broyage de la roche a pour

densité 2,597 et la composition suivante :

Eau	0,40
Silice	76,10
Alumine	15,37
Oxyde de fer	0,13
Chaux	0,17
Magnésie	traces.
Potasse	2,84
Soude	4,58
Perte	0,41
	100,00

Ainsi, malgré la grande différence entre l'aspect et la texture des deux roches, leur composition chimique moyenne est très-sensiblement la même.

(2) *Roche de San-pao-p'ong*, de *Fou-leang-hien*.— Elle est grisâtre, à cassure tout à fait esquilleuse, et présente, comme la précédente, des dendrites d'oxyde de manganèse dans les cassures. Elle paraît un peu moins fusible que la précédente.

(2 *bis*.) La même, broyée et préparée.

(3) *Roche de Siao-ly*, de *Fou-leang-hien*. — Pétrosilex verdâtre à cassure esquilleuse; densité, 2,66. On y distingue quelques lamelles de mica blanc, et, en certains points, de la pyrite de fer en cristaux cubiques; elle fond, comme les précédentes, au grand feu de porcelaine.

D'après le P. Ly, cette pierre « est coupée de rochers et » préparée comme la première » (celle de Khy-men).

(3 *bis*.) La même matière, broyée et lavée, toute préparée pour entrer dans les pâtes.

(4) *Matière de Yu-kan-hien*. — Roche à cassure inégale et esquilleuse, grisâtre, avec quelques veines un peu plus rouges; densité, 2,64 : elle a, comme les précédentes, l'aspect et la composition du pétrosilex. La fusibilité en est aussi à peu près la même.

(4 *bis*.) Même matière toute préparée.

(4 *ter*.) Mélange en poudre de pierre de Khy-men et de pierre de Yu-kan-hien, propre à entrer dans la composition des pâtes à porcelaine.

(5) *Roche de Say-pé*, de *Tong-kang*. — Pétrosilex verdâtre, cassure conchoïde et esquilleuse; quelques cristaux de pyrite cubique; densité, 2,64 : ressemble beaucoup au pétrosilex de Siao-ly (n° 3). Sa fusibilité paraît aussi la même.

(5 *bis*.) La même, broyée et préparée.

On voit, par ce qui précède, que toutes les matières analysées ont entre elles une remarquable analogie d'aspect et de composition; il est probable qu'elles appartiennent toutes à la même formation, et peut-être à la même masse éruptive.

Nous ferons remarquer encore comme une des particularités de la composition des pétrosilex de Chine, la présence d'une quantité d'eau très-notable qui ne disparaît pas par l'exposition prolongée de la matière à la température de 100 degrés. Il faut une chaleur rouge pour l'expulser complétement. Cette circonstance rapproche ces roches des granits aquifères sur lesquels M. Scheerer a récemment appelé l'attention des géologues.

Le Musée céramique de Sèvres possédait, avant l'envoi du P. Ly, un fragment de briquette qui venait de Darcet, et que l'on considérait comme du kaolin chinois; il portait une inscription que M. Stanislas Julien traduisait par le mot *ancienneté*.

L'analyse en a été faite par M. Malaguti; elle a donné :

Silice	76,00
Alumine	17,00
Chaux	0,60
Protoxyde de fer	0,30
Magnésie	0,10
Potasse	6,00
	100,00

Cette analyse se rapproche tout à fait pour le contenu en

silice, en alumine et en alcalis, des pétrosilex précédents. Le prétendu kaolin de Darcet, passé au grand feu du four à porcelaine, s'est fondu de la même manière que ces roches. Il y a donc tout lieu de penser qu'il y a eu erreur dans la désignation de cette matière, qui était un fondant tout broyé et prêt à être mêlé dans une composition de pâte et non pas un kaolin.

Tous les pétrosilex, finement broyés, sont mis sous formes de briquettes et prennent alors dans le commerce chinois le nom de *pé-tun-tsé*.

Hoa-chy.

Pour compléter les notions qui précèdent sur la composition des matières premières des pâtes à porcelaine, nous y ajouterons les analyses des matières que l'on désigne sous le nom d'*hoa-chy*, matières qui paraissent servir à divers usages, et qui présentent, contrairement aux pétrosilex, dans leur nature de bien grandes différences d'une localité à l'autre.

Nous avons examiné divers hoa-chy, l'un compris dans l'envoi du P. Ly, l'autre appartenant à la Manufacture de Sèvres, et provenant de Vandermonde, un troisième enfin qui nous a été remis par M. Itier.

Hoa-chy de Ngan-jing-hien. — L'hoa-chy du P. Ly est indiqué comme provenant de Ngan-jing-hien; on le retire du sol et on le prépare comme le kaolin de Tong-kang, c'est-à-dire qu'on le lave dans l'eau pour en séparer, par décantation, la partie argileuse. La collection de Sèvres comprend deux échantillons : l'un représente la partie argileuse, l'autre le résidu du lavage. Le premier est doux au toucher, un peu jaunâtre, et ne fait pas d'effervescence avec les acides; l'autre est composé de fragments agglomérés, de même couleur que l'argile, mélangés d'un grand nombre de gros grains de quartz dont plusieurs présentent encore la forme bipyramidale. Les deux échantillons ont donné à l'analyse :

	Partie argileuse de l'hoa-chy.	Partie sableuse de l'hoa-chy.
Eau (perte au feu)....	9,0	2,9
Silice.....	65,0	85,0
Alumine.....	22,3	9,2
Oxyde de fer.....	2,5	0,6
Chaux.....	traces.	»
Magnésie.....	traces.	traces.
Alcalis et perte.....	1,2	2,3
	100,0	100,0

Nous avons trouvé, dans la collection de l'École des Mines, la roche qui fournit probablement l'hoa-chy par sa décomposition. Elle est désignée sous le nom de *pierre de la montagne de Ngan-jing-lao-chan.*

C'est une roche jaunâtre, d'une désagrégation assez facile, et dans laquelle on distingue un grand nombre de cristaux de quartz empâtés qui présentent la forme bipyramidale. Ce caractère de la cristallisation constante du quartz dans la roche montre bien qu'elle n'est pas une roche de sédiment, mais qu'elle appartient au terrain de cristallisation; c'est un véritable porphyre quartzifère, dont la pâte est devenue friable par un commencement de décomposition. Cette roche se fond du reste, quoique difficilement, en émail blanc dans le dard du chalumeau.

La roche ayant été désagrégée avec précaution, et soumise au lavage, a donné une proportion assez notable de matière ayant l'aspect argileux, douce au toucher et un peu jaunâtre, qui a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Eau.....	5,00
Silice.....	70,00
Alumine.....	20,95
Oxyde de fer.....	0,80
Chaux.....	traces.
Magnésie.....	traces.
Potasse.....	3,20
Soude.....	0,90
	100,85

Cette analyse diffère notablement de celle que nous avons donnée plus haut pour représenter la composition de la partie argileuse de l'hoa-chy; ici nous avons trouvé plus de silice et d'alcalis, moins d'alumine et d'eau que dans l'analyse précédente, résultats qui s'expliquent facilement, du reste, en admettant que la roche de l'Ecole des Mines était dans un état de décomposition moins avancé que la matière déjà désagrégée qui a fourni l'hoa-chy par son lavage.

L'hoa-chy sert, d'après le P. Ly, concurremment avec les kaolins et les roches pétrosiliceuses analysées plus haut, pour composer des pâtes à porcelaine, mais seulement des pâtes de qualité inférieure; mais la lettre du P. Ly, page 4, ne dit pas si l'on emploie, pour le même usage, le résidu essentiellement formé de quartz que laisse la matière au lavage.

L'hoa-chy du P. Ly est tout à fait différent de celui qu'on connaissait antérieurement, et dont le Musée de Sèvres possède deux échantillons qui lui ont été remis par M. de Jussieu, et qui provenaient de Vandermonde.

Hoa-chy de Koansi — M. Brongniart, d'après les caractères extérieurs et l'extrême onctuosité de cette matière, l'avait classée parmi les roches stéatiteuses.

L'analyse nous a fait voir que cette substance est essentiellement composée de silice, d'alumine et d'eau, avec de petites quantités de silice gélatineuse et de magnésie, probablement à l'état de stéatite, qui paraissent varier d'un fragment à un autre.

Cette matière est légèrement jaunâtre, amorphe, et paraît n'avoir subi ni lavage ni phorphyrisation. Elle est très-onctueuse et douce au toucher; arrosée avec de l'eau, elle ne fait pas pâte avec elle et n'acquiert aucune plasticité. Elle ne fait aucune effervescence avec les acides. Arrosée avec le nitrate de cobalt, et calcinée fortement, elle prend une couleur bleue très-prononcée. La masse présente, çà et là, quelques cavités dans lesquelles l'oxyde de fer semble

s'être concentré; d'ailleurs elle est traversée par de petites veinules irrégulières de peroxyde très-rouge.

L'analyse de cette variété d'hoa-chy n'avait pas été faite; nous avons cru devoir l'exécuter, et nous avons examiné les deux échantillons provenant de Vandermonde : l'un portant la désignation d'hoa-chy de Koansi, l'autre celle d'hoa-chy de Suchuen. Les caractères ainsi que les compositions de ces deux matières sont les mêmes; seulement celle de Koansi renferme moins de peroxyde de fer et cuit parfaitement blanc; celle de Suchuen prend, par la calcination, une teinte légèrement rosée.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Hoa-chy de Koansi.		Hoa-chy de Suchuen.
Perte au feu.....	16,50	16,50	15,52
Silice.....	48,00	44,00	45,00
Alumine.....	32,00	38,50	37,10
Oxyde de fer.....	traces.	traces.	1,20
Chaux.....	traces.	traces.	traces.
Magnésie.....	2,50	1,40	2,10
Alcalis.	1,00	0,64	0,52
	100,00	101,04	101,44

Les résultats de ces analyses, ainsi que l'ensemble des caractères qui précèdent, éloignent ces substances des stéatites. Elles paraissent, en effet, se rapprocher des halloysites par leur manière d'être et la nature des éléments qui les composent; elles en diffèrent cependant par la proportion d'eau qui leur est combinée.

Voici ce que M. Brongniart dit de l'usage de ces matières dans son *Traité des Arts céramiques*, tome II, page 430 : « La porcelaine faite avec cette terre est rare, et plus chère » que les autres. Elle a un grain plus fin et elle est plus lé- » gère; mais on s'en sert surtout pour tracer avec le pinceau » quelques dessins sur la porcelaine crue avant de la mettre » en couverte. Ces dessins, d'une blancheur différente de

» la pâte, présentent un mode de décoration d'une harmo-
» nie particulière. »

C'est surtout à l'hoa-chy de Koansi que paraît s'appliquer ce dernier usage.

Hoa-chy de Suchuen. — M. Itier a rapporté de Canton un autre échantillon d'hoa-chy qui provient également de Suchuen, comme l'un de ceux qui précèdent. Il annonce que cette matière, convenablement broyée, est un des éléments essentiels de la pâte employée pour les porcelaines minces qui sont connues en Europe sous le nom de *porcelaines coque d'œuf.*

L'hoa-chy de M. Itier (*Oïa-tsia*) est en morceaux assez volumineux, d'un beau blanc dans la cassure, à texture rayonnée et fibreuse. Les noyaux fibreux présentent tous les caractères extérieurs de la trémolite; ils sont associés intimement à une matière très-tendre, douce au toucher, qui paraît être de la stéatite; mais la partie fibreuse domine beaucoup dans la masse. Quand on les met en contact avec de l'acide chlorhydrique, on observe une effervescence très-notable d'acide carbonique, et la liqueur renferme de la chaux et de la magnésie.

Pour faire l'analyse de cette substance, nous avons procédé de la manière suivante :

$2^{gr},842$ ont été traités par l'acide chlorhydrique bouillant, puis laissés en digestion pendant quelques jours dans l'acide. La matière a été recueillie sur un filtre pesé bien sec, desséchée avec précaution et pesée de nouveau. Elle avait perdu $0^{gr},191$, ou les 7,20 pour 100 de son poids.

La liqueur chlorhydrique renfermait de la chaux et de la magnésie dans les proportions qui constituent la dolomie.

La matière purifiée a été calcinée d'abord sur la lampe à esprit-de-vin, ce qui ne lui a fait perdre que quelques milligrammes; puis à une très-forte chaleur, qui a produit une perte plus considérable. Le résidu calciné a été fondu avec quatre fois son poids de carbonate de soude, et l'analyse a

été terminée par les procédés connus. On a trouvé pour la composition de la partie inattaquée par l'acide chlorhydrique, les résultats suivants :

		Oxygène.
Perte au feu.....	1,27	»
Silice.....	60,79	32,26
Chaux.....	10,25	2,90
Magnésie	26,50	10,26
Alumine et oxyde de fer.	0,40	»
	99,21	

La densité de la matière traitée par l'acide chlorhydrique a été trouvée égale à 2,90.

D'après M. Beudant, la densité de la trémolite est comprise entre 2,9 et 3,15; celle de la stéatite, entre 2,6 et 2,8.

La composition chimique de l'hoa-chy de M. Itier confirme les résultats de son examen minéralogique. L'analyse qui précède se représente bien, en effet, par un mélange d'amphibole blanc et du trisilicate de magnésie hydraté 3 (Si O), Mg O, HO, qui constitue la stéatite. Dans l'hoa-chy non purifié, ce mélange se trouve associé, comme nous l'avons vu, à une certaine quantité de dolomie, dont la proportion paraît, du reste, un peu variable d'un fragment à l'autre.

L'hoa-chy ne se fond ni ne se ramollit au grand feu du four à porcelaine, excepté dans les points où il est en contact avec le godet de porcelaine. Les parties qui ont conservé leur forme ont pris, par l'action de la chaleur, une dureté assez grande pour rayer le verre et une grande solidité.

Pâtes préparées.

Le P. Ly ne s'est pas contenté d'envoyer les éléments des pâtes à porcelaine et des renseignements sur leur composition; il y a joint des pâtes toutes préparées pour la fabrication des différentes qualités de porcelaine.

Pâte de première qualité (étiquetée B. a.). — La pâte pour

la première qualité de porcelaine se composerait, d'après les indications du P. Ly, « de deux livres de pâte de Khy-men » et d'une livre de kao-ling de Tong-kang. » Cette pâte est d'un blanc un peu jaunâtre. Elle perd de l'eau par calcination et se décolore en partie ; au grand feu des fours de Sèvres, elle cuit parfaitement blanc ; elle ne fait pas d'effervescence avec les acides. L'acide chlorhydrique ne lui enlève qu'une petite quantité d'oxyde de fer et d'alumine avec des traces de manganèse. Son analyse a donné :

	Pâte crue.	Pâte supposée cuite.
Eau	7,7	»
Silice	63,6	69,0
Alumine	21,8	23,6
Oxyde de fer	1,1	1,2
Chaux	0,3	0,3
Magnésie	0,2	0,2
Oxyde de manganèse	0,1	0,1
Potasse	3,0	3,3
Soude	2,8	2,9
	100,6	100,6

Nous avons cherché à vérifier si les indications du P. Ly, sur la composition de ces pâtes, étaient confirmées par le rapprochement de leurs analyses avec celle des matières premières. Une pâte, formée de deux parties de pétrosilex de Khy-men-hien avec une partie de kaolin de Tong-kang, aurait dû nous donner :

Eau	5,7
Silice	67,6
Alumine	20,3
Oxyde de fer Chaux Magnésie	0,9
Potasse	2,8
Soude	3,4
	100,7

On voit, en comparant cette composition à celle trouvée pour la pâte, qu'il y a ici moins d'eau et d'alumine et une quantité un peu plus grande de silice et d'alcalis que dans l'analyse de la pâte. Si nous admettions, au contraire, des mélanges à parties égales de pierre de Khy-men et de kaolin de Tong-kang, nous trouverions, par le calcul, que la pâte doit contenir :

Eau	7,7
Silice	63,4
Alumine	22,7
Oxyde de fer Chaux Magnésie	1,1
Potasse	2,6
Soude	2,5
	100,0

Ces nombres se rapprochent davantage que les précédents de la composition trouvée directement pour la pâte. Peut-être y aurait-il quelque erreur dans les énonciations du P. Ly à cet égard ; un mélange qui ne contient qu'un tiers d'argile ne doit avoir qu'une plasticité faible et qui rendrait difficile l'exécution des grandes pièces que les Chinois font cependant avec une grande habileté. Nous n'insisterons pas, du reste, sur cette indication, en présence des renseignements si précis donnés par le P. Ly.

La porcelaine cuite, dite de première qualité, qui était jointe aux pâtes, est d'une fabrication assez fine, bien translucide et d'une teinte un peu bleuâtre.

Pâte de deuxième qualité (étiquetée B. e.). — Le catalogue du P. Ly donne les indications suivantes : « Cette » boue est composée de deux livres de pâte de Khy-men, de » quatre livres de pâte de Say-pé de Tong-kang et de » deux livres de kao-ling de Sy-kang, mêlé encore de » deux livres de pâte de San-pao-p'ong ou de Siao-ly. C'est » pour faire la deuxième qualité de porcelaine. »

Cette recette est, comme on le voit, très-compliquée, et ne se trouve pas d'accord avec celle, beaucoup plus simple, donnée par le P. Ly dans la lettre que nous avons rapportée au commencement du Mémoire. Il est à remarquer que le kaolin n'entre plus ici que pour 20 pour 100 dans le mélange total, et comme le kaolin de Sy-kang est très-caillouteux, la plasticité du mélange doit être très-faible. Quoi qu'il en soit, voici la composition chimique de la pâte :

	Pâte crue.	Pâte supposée cuite.
Eau	7,05	»
Silice	65,88	70,0
Alumine	20,88	22,2
Oxyde de fer	1,24	1,3
Chaux	0,72	0,8
Magnésie	traces.	traces.
Potasse	3,36	3,6
Soude	2,54	2,7
	101,67	100,6

Les pièces fabriquées avec la pâte de deuxième qualité étaient plus épaisses que celles de première qualité ; elles avaient une teinte bleuâtre plus prononcée et moins de translucidité dans les parties minces.

Pâte de troisième qualité (étiquetée B. i.). — « Cette boue » est composée de deux livres de pâte de San-pao-p'ong, » avec une livre de kao-ling de Tong-kang, ou bien deux » livres de pâte de Yu-kang mêlées avec une livre de kao- » ling de Sy-kang ou avec une livre de pâte de Say-pé ou » de pâte d'hoa-chy. C'est pour faire la troisième qualité » de porcelaine. »

La première recette, pour la composition de cette pâte, a déjà été indiquée par le P. Ly dans sa lettre précitée. Le P. d'Entrecolles indique dans sa première lettre pour composer les porcelaines de moyenne qualité : trois parties de pétrosilex pour une de kaolin.

Voici la composition chimique de l'échantillon B. i. :

	Pâte crue.	Pâte supposée cuite.
Eau	6,7	»
Silice	68,7	73,3
Alumine	18,1	19,3
Oxyde de fer	1,8	2,0
Chaux	0,6	0,6
Magnésie	traces.	»
Potasse	2,4	2,5
Soude	2,2	2,3
	100,5	100,0

L'essai qui a été fait, dans les fours de Sèvres, des pâtes des trois qualités, a montré, comme on pouvait s'y attendre, que la différence de qualité entre les trois pâtes était due à la teinte plus ou moins jaunâtre qu'elles prennent à la cuisson. La pâte de première qualité cuit très-blanc, tandis que le dernier échantillon était très-sensiblement coloré en jaune après la cuisson.

Les porcelaines de troisième qualité sont d'un façonnage grossier, très-lourdes ; elles sont à peine translucides ; l'émail est criblé de trous.

Pâte pour les porcelaines grossières (étiquetée B. o.). — « Cette boue est composée de lie de toute espèce de pâtes » avec des pâtes de kao-ling de Sy-kang ; c'est pour faire des » porcelaines grossières. »

Voici sa composition :

	Pâte crue.	Pâte supposée cuite.
Eau	9,25	»
Silice	62,80	68,94
Alumine	19,41	21,30
Oxyde de fer	3,12	3,42
Chaux	1,04	1,14
Magnésie	traces.	traces.
Potasse	3,12	3,42
Soude	1,72	1,78
	100,46	100,00

Les pièces de porcelaine grossière ne sont plus du tout translucides ; ce sont plutôt des grès que des porcelaines. Le façonnage en est des plus imparfaits ; la couverte est inégale et criblée de trous, la pâte grossière et mal broyée.

Les pièces de deuxième, troisième et quatrième qualité présentent toutes des ornements bleus plus ou moins bien faits, mais peints sous la couverte de la porcelaine.

Nous pourrions présenter, à la suite des analyses des pâtes de deuxième et de troisième qualité, la même observation que nous avons énoncée à la suite de l'analyse de la pâte de première qualité. Si l'on compare, en effet, la composition de la pâte préparée et celles des matières qui entrent dans sa fabrication, on trouve qu'avec une partie de kaolin et une partie d'élément fusible, on s'accorde mieux avec la composition de la pâte, qu'en admettant deux parties d'élément fusible pour une partie de kaolin.

Les différences observées entre la composition des pâtes donnée par l'analyse et la composition calculée d'après celle des matières qui forment ces pâtes, peut s'expliquer encore par le temps considérable qui s'écoule d'ordinaire entre la préparation des pâtes et leur emploi. Les Chinois ont reconnu qu'un long séjour des pâtes préparées dans l'eau leur donnait une plasticité plus grande et des qualités toutes spéciales pour la fabrication. On cite des pâtes conservées sous l'eau pendant un siècle avant d'avoir été employées. Il serait bien difficile d'établir une corrélation complète entre des matériaux préparés à des époques éloignées de quelques années seulement. Il est aussi fort possible qu'un long séjour des pâtes sous l'eau détermine la décomposition d'une partie de l'élément feldspathique qu'elles renferment, et que les différences observées dans les quantités de la silice et des alcalis tiennent à cette cause. Si cette décomposition était réelle, elle permettrait d'expliquer la plasticité plus grande et les qualités que les pâtes céramiques acquièrent en vieillissant.

Avant de terminer ce qui se rapporte aux pâtes préparées, nous devons citer ici, pour mémoire, les analyses des pâtes de deux pièces de porcelaine de Chine qui ont été faites dans le laboratoire de Sèvres, et que M. Brongniart a rapportées dans son *Traité des Arts céramiques*, tome II, page 428.

	Pâte d'un vase blanc décoré. (1)	Pâte d'une assiette d'un blanc verdâtre avec ornement en bleu. (2)
Silice	70,5	63,5
Alumine	20,7	28,5
Oxyde de fer	0,8	0,8
Chaux	0,5	0,6
Magnésie	0,1	traces.
Potasse et soude	6,0	5,0
	98,6	98,4

Si la pâte n° 1 se rapproche beaucoup de celles dont nous avons donné plus haut les analyses, il n'en est pas de même de la pâte n° 2, qui est beaucoup plus alumineuse, et qui a dû admettre, dans sa composition, beaucoup plus de kaolin que la première. Cette pâte n° 2 se rapproche un peu de la pâte définie dont on se sert à Sèvres pour la fabrication des pièces de service, et qui renferme :

Silice	58,0
Alumine	34,5
Chaux et magnésie	4,5
Potasse et soude	3,0
	100,0

La pâte des porcelaines de Chine renferme toujours plus de silice et d'alcalis que celle des porcelaines européennes. Aussi est-elle très-notablement plus fusible. Des tasses de Chine se sont ramollies et complétement affaissées dans le four à porcelaine dure de Sèvres.

Couverte.

L'envoi du P. Ly comprend les diverses matières qui entrent dans la composition de la couverte de la porcelaine chinoise, mais non la couverte toute préparée, ni même l'indication des doses de chacune des matières qu'elle renferme.

La base de la couverte est formée de *yeou-ko*, c'est-à-dire « (1) émail dont on se sert pour émailler toutes les es-
» pèces de porcelaine; cette pierre, retirée des rochers de
» Tong-kang de Fou-leang-hien, doit être préparée de la
» même manière que la pierre de Khy-men. »

Ce yeou-ko est encore un pétrosilex tout à fait comparable à ceux dont nous avons donné plus haut la description et l'analyse. L'échantillon du Musée de Sèvres est une roche un peu verdâtre, à cassure esquilleuse, avec quelques petits cubes pyriteux disséminés. Sa densité a été trouvée 2,62; il fond au chalumeau en émail blanc : essayé comme couverte sur la porcelaine dure de Sèvres, il a donné des résultats très-satisfaisants et tout à fait comparables à ceux fournis par le pétrosilex de Khy-men-hien. Voici, du reste, la composition de la matière brute et de la roche préparée par broyage et décantation :

	Roche brute.	Roche préparée.
Eau	2,7	2,3
Silice	75,9	75,9
Alumine	13,9	14,2
Oxyde de fer	0,7	0,8
Chaux	0,4	0,5
Oxyde de manganèse	traces.	0,3
Magnésie	traces.	traces.
Potasse	2,9	2,8
Soude	3,8	3,5
	100,3	100,3

(1) La partie de la phrase entre guillemets est tirée du Catalogue descriptif du P. Ly.

Le yeou-ko, qui constituerait à lui seul une bonne couverte pour la porcelaine dure de Sèvres, est trop peu fusible pour la pâte de porcelaine de Chine. Il a été nécessaire de lui donner plus de fusibilité, ce qui se fait par l'addition d'une certaine quantité de chaux. Voici, d'après le P. Ly, comment on prépare cette matière :

« On trouve partout des herbes nommées *lang-tchy*, on » met ces herbes sur un foyer, et, par-dessus, des chaux » calcinées, et sur ces chaux on met de nouveau de ces » mêmes herbes; ainsi par degrés on cumule; ensuite on » met le feu en bas pour les cuire; après être cuites on les » mêle ensemble, on les met dans l'eau pour les purifier » en ôtant les grossièretés; après cela on les mêle avec le » yeou-ko (émail). »

Les herbes employées sont des fougères; ces herbes desséchées ont laissé les 0,049 de leur poids de cendres rougeâtres qui contiennent sur 100 :

Matières solubles.....	19,5
Silice.....	64,5
Alumine, oxyde de fer, et phosphate de chaux.....	16,0
	100,0

Les chaux calcinées que l'on stratifie avec les fougères sont en poudre blanche. L'échantillon que nous avons examiné ramenait encore au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, mais il avait été transformé presque en entier en carbonate par l'action de l'air : il ne renfermait que des traces de matières insolubles dans l'acide chlorhydrique, d'alumine et d'oxyde de fer.

Le mélange de cette chaux, avec les cendres de fougères, porte le nom de *yeou-hoe;* il contient seulement 4 pour 100 de résidu insoluble dans les acides, et 94 de chaux et d'acide carbonique, ce qui prouve que le mélange des cendres de fougères n'exerce qu'une action très-faible sur la composi-

tion de la matière que l'on mêle avec le pétrosilex yeou-ko.

Nous n'avons pas la couverte toute préparée, en sorte que nous ne savons pas dans quelles proportions on mêle le yeou-hoe au yeou-ko, pour préparer l'émail. A défaut de ce renseignement, nous consignerons ici les résultats de l'analyse de la couverte de deux assiettes de porcelaine dont l'origine n'était pas douteuse. Cette couverte contenait :

Silice.....	68,0	64,1
Alumine.....	12,0	10,2
Oxyde de fer.....	traces.	traces.
Chaux..	14,0	21,0
Potasse et soude. ...	6,0	5,1
	100,0	100,4

Ces analyses montrent que la proportion de matière calcaire ajoutée à la roche pétrosiliceuse ou yeou-ko est assez considérable. Cette forte quantité de chaux contribue à donner à la couverte une assez grande fusibilité; on peut lui attribuer aussi la teinte toujours plus ou moins bleuâtre que présente la couverte de la porcelaine de Chine. On a reconnu, en effet, que l'addition de la chaux dans la couverte de la porcelaine dure de Sèvres lui donnait une couleur bleu-verdâtre assez prononcée.

Les couvertes colorées dans lesquelles il entre des oxydes métalliques ont une composition notablement différente des précédentes. Elles renferment beaucoup moins d'alumine et plus d'alcali. Nous y reviendrons dans la seconde partie de ce travail en parlant des couleurs.

Chy-kao.

Pour terminer cet examen chimique des matières premières qui entrent dans la fabrication de la porcelaine chinoise, il nous reste à citer le *chy-kao*, dont le rôle se trouve indiqué de la manière suivante par le P. Ly. « Matière de » chy-kao, retiré de la montagne de Yu-tchheng-hien de la

» province du Hou-pé. Ce chy-kao est très-nécessaire pour
» faire toutes les pâtes (excepté les matières de kao-ling de
» Tong-kang et de Sy-kang), parce que les poudres de toutes
» les matières ne peuvent devenir des pâtes sans chy-kao.
» On l'emploie de cette manière : d'abord on met les pou-
» dres des matières dans l'eau; ensuite on y met un peu de
» poudre de chy-kao en les mouvant avec un bâton; alors
» les poudres des matières descendent facilement dans le
» fond, et l'eau devient tout de suite claire; autrement l'eau
» reste toujours trouble. Ce chy-kao, avant le broiement,
» on le met dans le feu pour cuire un peu; mais, cuit ou
» cru, il peut toujours faire le même effet. »

Le chy-kao envoyé par le P. Ly est un gypse fibreux, d'un beau blanc, qui renferme 21 pour 100 d'eau; d'après ce qui précède, le gypse n'entrerait ni dans la composition des pâtes, ni dans celle des couvertes. Son emploi n'aurait qu'un but mécanique, celui de faire précipiter les matières tenues en suspension dans l'eau pure. Des traces de ce sel en solution dans l'eau suffisent pour déterminer la précipitation prompte des matières qu'elle tient en suspension.

Du reste, l'alun jouit de propriétés analogues. On sait, par les récits des missionnaires, que pour clarifier l'eau du fleuve Jaune, après les pluies, on se sert assez communément à Pékin d'alun ordinaire. Il suffit de plonger pendant quelques instants un cristal d'alun dans l'eau trouble pour voir la précipitation des particules terreuses s'opérer avec rapidité. Les flocons se déposent au fond de l'eau dans laquelle on découvre à peine quelques traces d'alun par les réactifs. (Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXV, page 391.)

Résumé.

Les résultats des recherches qui viennent d'être exposées dans la première partie de notre travail, conduisent aux conclusions suivantes :

1°. Les kaolins et les pétuntsé qui servent dans la fabrication de la pâte pour les porcelaines chinoises, ont une composition chimique analogue à celle des matières qui remplissent le même rôle dans la fabrication européenne.

Les kaolins chinois proviennent évidemment de la désagrégation et de la décomposition des roches granitiques.

Les pétuntsé ont une composition chimique très-voisine de la composition moyenne de la pegmatite du Limousin, mais leurs caractères minéralogiques les identifient avec le feldspath compacte ou pétrosilex.

2°. La préparation mécanique des matières pour la fabrication des pâtes paraît être basée sur les mêmes moyens que ceux employés en Europe.

3°. Les pâtes chinoises sont sensiblement plus fusibles que celles des porcelaines européennes.

4°. La couverte des porcelaines chinoises est très-notablement plus fusible que celle des porcelaines européennes. Elle doit cet accroissement de fusibilité à l'addition de la chaux en proportion assez considérable, au petuntsé ou pétrosilex pulvérisé qui pourrait, seul, servir de couverte à la porcelaine française.

La teinte verdâtre de ces porcelaines paraît due aussi à l'emploi de la chaux dans la couverte.

Tout indique que les porcelaines de Chine cuisent à des températures notablement inférieures à celles qui sont nécessaires pour cuire les porcelaines fabriquées en France, et à Sèvres en particulier.

Les porcelaines chinoises ont fourni, de tout temps, le type des porcelaines dures. Elles méritent effectivement ce nom quand on les compare aux porcelaines à couverte plombifère, dont la fabrication a jeté un si vif éclat en France pendant le siècle dernier; mais elles ont une dureté moindre que les porcelaines de Saxe et de Sèvres, qui cuisent à des températures plus élevées encore que la porcelaine chinoise. Les différences que nous avons constatées entre

composition des couvertes chinoise et française, nous permettront d'expliquer, dans la deuxième partie de ce travail, les différences que présente l'emploi des couleurs vitrifiables sur les deux variétés de porcelaine.

Toutes les matières premières, toutes les pâtes dont nous avons donné l'analyse, se rapportent à la fabrication de la porcelaine à King-te-tching, dans le Kiang-si. C'est dans cette bourgade, où il existe, suivant le P. d'Entrecolles, plus de trois mille fours à porcelaine et qui compte plus de 1000000 d'habitants, que paraît être concentrée la fabrication presque entière de cette poterie dans l'Empire chinois.

II.

Recherches sur la composition des matières employées en Chine à la fabrication et à la décoration de la porcelaine. (Deuxième Mémoire.)

(En commun avec M. Salvétat.)

Nous avons fait connaître, dans la première partie de notre travail, la composition des substances employées par les Chinois comme matières premières dans la fabrication des pâtes et des couvertes à porcelaines. Nous avons réservé pour la deuxième partie l'examen des diverses matières colorantes employées pour la décoration de ces poteries.

SECONDE PARTIE.

Matières employées dans la décoration.

Les procédés dont on se sert en Europe pour décorer la porcelaine sont très-variés; tantôt on emploie des pâtes diversement colorées, tantôt on introduit la matière colorante dans la couverte, tantôt enfin on applique les couleurs sur la surface de la porcelaine blanche; les deux premiers

modes de décoration exigent l'application d'une température aussi élevée que celle qui est nécessaire pour la cuisson de la porcelaine elle-même; les couleurs employées sont dites de *grand feu*. Quand on peint, au contraire, sur la surface de la porcelaine, on n'emploie que des couleurs qui n'exigent pour leur vitrification qu'une température beaucoup moins élevée que les précédentes. Ce sont les couleurs dites *de moufle*, les seules qui aient présenté jusqu'à présent, pour peindre sur porcelaine, des ressources comparables à celles que fournit la peinture à l'huile. C'est avec l'assortiment des couleurs de moufle, tel qu'il a été composé et perfectionné dans ces cinquante dernières années, qu'on est arrivé à reproduire sur porcelaine, avec une très-grande exactitude, plusieurs des œuvres des maîtres les plus illustres.

Les matières colorantes dont se servent les Chinois peuvent donc être classées, comme les couleurs employées en Europe, en deux grandes divisions : celles qu'on peut assimiler aux couleurs de grand feu, celles qui ont plus d'analogie avec les couleurs de moufle.

Quelques-uns des fonds de couleur au grand feu des Chinois n'ont pas encore été reproduits sur les porcelaines européennes. Nous citerons principalement la couleur d'un vert bleuâtre clair qui est connu sous le nom de *céladon*, les fonds rouges, tantôt orangés, tantôt tirant sur le violet, qui doivent leur couleur à du protoxyde de cuivre, le vert turquoise, le violet évêque : ces tons sont ou d'une grande délicatesse, ou d'un grand éclat, et il y aurait un véritable intérêt à les reproduire pour les appliquer sur nos porcelaines. Nous avons à peu près terminé les analyses des couvertes colorées qui nous ont servi de point de départ dans les essais que nous faisons pour rechercher les procédés industriels propres à leur reproduction; nous rendrons compte ultérieurement des résultats que nous avons obtenus dans cette voie.

L'objet du présent Mémoire est l'examen des matières colorantes qui ont de l'analogie avec nos couleurs de moufle. L'envoi du P. Ly, dont nous avons rendu compte dans notre précédent travail, comprenait un grand nombre de matières colorantes diverses; la collection de l'École des Mines nous a fourni quelques couleurs qui manquaient à celle du Musée céramique : ces couleurs sont particulièrement employées à King-te-tching. Enfin, M. Itier, et en dernier lieu M. Rutherford-Alcock, consul britannique à Shang-Haï, en se conformant aux instructions très-détaillées rédigées à diverses époques par M. Alex. Brongniart, nous ont remis un certain nombre de couleurs dont on se sert pour peindre la porcelaine à Canton et dans les environs.

Les couleurs rapportées de Canton par M. Itier furent prises sur la table d'un peintre chinois, occupé de décoration; elles offrent un remarquable caractère d'authenticité. Celles dont M. Rutherford-Alcock a fait don au Musée céramique de Sèvres nous ont semblé la répétition de la collection que nous avons remarquée au Palais de Cristal, au milieu de l'intéressante exposition chinoise, en 1851.

Avant de rapporter avec détails les expériences que nous avons faites pour déterminer la composition des couleurs chinoises et pour les reproduire, nous rappellerons très-brièvement en quoi consistent les couleurs de la palette dont on se sert en Europe et spécialement à Sèvres.

Ces couleurs doivent pouvoir se fixer solidement à la surface de la porcelaine et acquérir en même temps, par la fusion, le glacé qui est une des conditions indispensables de l'éclat des peintures. On les produit toutes en mêlant, soit un oxyde, soit un composé de différents oxydes métalliques colorants avec un flux vitreux ou *fondant*, dont la composition varie avec la nature de la couleur qu'il s'agit de développer. Celui qui est le plus généralement employé porte le nom de *fondant au gris*. Il sert pour les gris, les noirs, les rouges, les bleus, les jaunes; on le compose en fondant

ensemble :

Minium.....	6	parties.
Sable siliceux.....	2	»
Borax fondu.....	1	»

Les couleurs s'obtiennent ordinairement en mêlant ensemble, en poids, trois parties de fondant avec une partie d'oxyde métallique, en sorte que la composition peut s'exprimer ainsi d'une manière générale :

Silice...	16,7
Oxyde de plomb.....	50,0
Borax.....	8,3
Oxydes colorants....	25,0
	100,0

Tantôt le mélange des oxydes et du fondant est fondu ou fritté avant l'emploi; tantôt, au contraire, les oxydes sont simplement mélangés avec le fondant : la couleur obtenue est immédiatement employée sans fusion ni calcination préalable. Si la couleur doit être produite par une combinaison de l'oxyde avec le flux, comme dans le cas de l'emploi de l'oxyde de cobalt, il est nécessaire de fondre préalablement les oxydes avec les fondants, afin que les couleurs aient le ton à l'emploi; mais si la coloration est propre à l'oxyde lui-même, et que celui-ci ne doive être que disséminé et non à l'état de combinaison dans le flux, on ne doit pas fondre avant l'emploi : les couleurs variées que produit le peroxyde de fer sont dans ce cas; si l'on fondait le peroxyde de fer avec les flux, la couleur serait notablement altérée, et la deuxième fusion qu'elle éprouverait dans la cuisson de la peinture l'altérerait encore davantage.

L'assortiment des couleurs, dont nous venons d'indiquer succinctement le mode de préparation et la composition, suffit pour reproduire les chefs-d'œuvre de la peinture à l'huile. Toutes ces couleurs doivent pouvoir fondre en même temps et présenter après la cuisson un glacé suffisant et bien uniforme : cette condition est de rigueur.

Les peintures que nous offrent les couleurs chinoises sont

loin de présenter ces conditions d'égalité dans l'épaisseur et le glacé des couleurs ; les unes sont brillantes, parfaitement fondues et posées à une épaisseur assez grande pour faire saillie sur la surface de la porcelaine : les couleurs roses obtenues de l'or, les bleus, les verts, les jaunes, sont dans ce cas ; d'autres, telles que les rouges de fer et les noirs, se présentent presque toujours complétement ternes ou seulement un peu glacées dans les minces ; leur épaisseur est toujours beaucoup plus faible que celle des couleurs glacées. Les peintures chinoises ont du reste un caractère tout différent des nôtres : ni les figures ni les chairs ne sont modelées ; des traits rouges ou noirs définissent tous les contours ; les teintes ne se dégradent pas ; les couleurs sont posées par teintes plates sur lesquelles le peintre revient quelquefois pour faire un damassé, soit avec la même couleur, soit avec des couleurs différentes ou des métaux : mais le mélange sur la palette de diverses couleurs broyées, procédé qui donne tant de ressources à nos peintres, ne paraît pas être en pratique chez eux. L'aspect de leurs peintures, examinées de près, rappelle celui des vitraux mosaïques qu'on fabriquait avec tant d'art au XIIIe siècle, et dans lesquels tout le dessin et tout le modelé des figures et des accessoires n'étaient produits que par des traits rouges ou bruns appliqués sur des fragments de verre blanc ou coloré.

Et quand on considère l'épaisseur des couleurs employées, et malgré cela le peu d'intensité, dans bien des cas, du ton obtenu, on est conduit à admettre que ces couleurs ne contiennent sans doute qu'une bien petite proportion de principes colorants comparativement aux nôtres. Cette conclusion a été complétement vérifiée par nos expériences : elles prouvent que les couleurs dont les Chinois ont su tirer un parti si remarquable, au point de vue de l'éclat et de l'harmonie de la décoration, ont beaucoup plus d'analogie avec les matières vitrifiées, connues sous le nom d'émaux, qu'avec toute autre substance.

Avant de rendre compte de l'examen des matières dont il s'agira dans ce Mémoire, nous devons adresser nos remercîments à M. Stanislas Julien qui a bien voulu nous donner l'explication d'un grand nombre de signes ou de termes chinois qui accompagnaient les échantillons envoyés.

Les matières examinées comprennent quelques matières premières de la fabrication des couleurs. Nous en dirons quelques mots d'abord. Quant aux couleurs, les unes, n'ayant encore reçu aucune préparation mécanique, sont en fragments plus ou moins volumineux, et sont désignées par le terme générique *seng*. Les autres sont pulvérisées et toutes préparées pour la peinture; on les désigne sous le nom de *si*.

1°. *De quelques matières premières et oxydes isolés.*

Sy-chy-mo, c'est-à-dire poudre fine de pierre. — Cette matière est une poudre siliceuse, amorphe, grisâtre, mais qui blanchit au feu. On y aperçoit à la loupe quelques paillettes de mica. Elle est infusible au chalumeau; elle présente tous les caractères des sables siliceux dont nous nous servons pour la fabrication des cristaux et des verres. L'analyse, faite au moyen du carbonate de soude, a donné :

Perte au feu	0,40
Alumine	0,15
Oxyde de fer	0,45
Chaux et magnésie	traces.
Silice	98,70
	99,70

Le sy-chy-mo est probablement la matière dont se servent les Chinois pour fabriquer leurs émaux colorés. Ils s'en servent aussi, d'après le P. Ly, pour durcir les couleurs déjà fabriquées quand ils les trouvent trop tendres ou trop fusibles : nous en verrons plus bas quelques exemples.

Yuen-feng, c'est-à-dire farine de plomb. — Nous avons examiné quatre échantillons variés de cette matière, qui

n'est autre chose que de la céruse de belle qualité. Traitée par l'acide nitrique étendu, elle s'y dissout, à l'exception de quelques flocons siliceux, et la dissolution présente tous les caractères d'une solution de nitrate d'oxyde de plomb pur. Elle ne renferme que des traces d'oxyde de cuivre; nous n'avons trouvé aucune trace d'acétate de plomb.

Cette marchandise se trouve, dans le commerce chinois, enveloppée dans du papier qui porte en caractères imprimés le nom et le prospectus du fabricant.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'influence que doivent exercer le sy-chy-mo et le yuen-feng sur les couleurs auxquelles on les mêle. Leur rôle, dans la fabrication, se déduit naturellement de leur nature et de leurs propriétés chimiques.

Fan-hong. — Le véritable caractère de cette substance est mis en évidence par la cuisson. Lorsqu'on en soumet à la chaleur une portion étendue en couche mince sur de la porcelaine, on remarque qu'après le refroidissement elle n'a pris sur la couverte aucune adhérence. Nous n'avons donc pas cru devoir considérer cette matière comme une couleur toute faite, mais simplement comme un des éléments particuliers de certaines couleurs, et, pour cette raison, nous l'avons classée après le sable et la céruse, avec le *thsing-hoa-liao,* qui s'est comporté de la même manière, et dont nous nous occuperons plus loin.

Le fan-hong est une poudre rouge, tachant les doigts, légère, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique bouillants, très-difficilement attaquable par l'acide nitrique.

La dissolution dans l'acide chlorhydrique est à peu près complète; il ne reste que quelques grains de sable et quelques flocons siliceux dont la quantité augmente à peine par une évaporation à siccité.

La liqueur débarrassée de l'acide silicique par la filtration et traitée par l'hydrogène sulfuré ne donne lieu à aucun

précipité de sulfure de plomb. L'ammoniaque donne un volumineux précipité d'oxyde de fer entraînant un peu d'alumine. L'oxalate d'ammoniaque ne décèle que des traces de chaux. La liqueur se comporte, du reste, comme une dissolution de perchlorure de fer pur.

Nous avons examiné deux échantillons différents, l'un *a*, provenant de la collection de l'École des Mines, l'autre *b*, appartenant au Musée céramique; tous les deux ont présenté les mêmes réactions.

L'analyse a été faite de la manière suivante :

La matière, simplement séchée à l'air, a été pesée, calcinée et pesée de nouveau. La perte de poids correspondait à l'humidité. Le résidu a été dissous dans l'acide chlorhydrique, évaporé à sec, imbibé de quelques gouttes d'acide; on a filtré pour éloigner la silice devenue insoluble. Le précipité obtenu par l'ammoniaque a été redissous sur le filtre même et précipité par la potasse bouillante; on a filtré pour séparer l'oxyde de fer, et neutralisé par l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline. L'hydrosulfate d'ammoniaque a précipité l'alumine. L'oxyde de fer redissous sur le filtre même dans l'acide chlorhydrique a été précipité par l'ammoniaque, lavé et calciné.

On a ainsi trouvé :

	a.	*b.*
Humidité.....	1,00	1,20
Silice.....	3,90	3,12
Alumine.....	traces.	3,00
Oxyde de fer	95,00	92,14
Chaux.....	traces.	traces.
Magnésie.....	traces.	»
Perte.....	0,10	0,54
	100,00	100,00

L'action de l'acide chlorhydrique sur le fan-hong, qui laisse un résidu de sable gris micacé, permet de supposer que cet oxyde de fer provient de la calcination de quelque

dépôt naturel d'ocre jaune. Cependant il est difficile de se prononcer ; car les Chinois connaissent parfaitement la couperose et le produit fixe de sa distillation (1). La première lettre du P. d'Entrecolles est très-explicite ; il donne le nom de la couperose ; les Chinois la nomment *tsao-fan*.

Le fan-hong est employé par les Chinois à la confection de différentes sortes de couleurs rouges par l'addition, comme nous le verrons plus loin, soit de diverses proportions de céruse, soit de diverses proportions d'un silicate plombo-alcalin.

Thsing-hoa-liao. — La collection de l'École des Mines renferme huit échantillons différents de thsing-hoa-liao, trois dits de première qualité, trois dits de deuxième qualité, et enfin deux seulement de troisième qualité. Il est évident que ces matières ont une origine commune, et que ce n'est que l'essai qu'on en a fait qui a pu servir à les classer ainsi.

Parmi les trois échantillons de première qualité, l'un représente la matière brute, telle qu'on la trouve dans la mine, l'autre fait voir la matière grillée, la troisième enfin provient du broyage et de la porphyrisation du minerai grillé : ce dernier est tout prêt à être employé.

La collection du Musée céramique ne possède qu'une

---

(1) Voici ce que dit le P. d'Entrecolles sur la préparation du rouge. Il l'applique seulement à tort à la préparation du rouge au grand feu, que nous savons ne pouvoir être reproduit qu'à l'aide du protoxyde de cuivre.

« On met une livre de couperose (*tsao-fan*) dans un creuset qu'on lute bien » avec un second creuset ; au-dessus de celui-ci est une petite ouverture qui » se couvre de telle sorte qu'on puisse aisément la découvrir, s'il en est » besoin ; on environne le tout de charbons à grand feu, et, pour avoir un » plus fort réverbère, on l'entoure par un circuit de briques, tandis que la » fumée s'élève fort noire ; la matière n'est pas encore en état, mais elle l'est » aussitôt qu'il sort un petit nuage fin et délié. Alors on prend un peu de » cette matière, on la délaye dans l'eau et on en fait l'épreuve sur le sapin. » S'il en sort un beau rouge, on retire le brasier qui environne et recouvre » en partie le creuset, et quand tout est refroidi, on trouve un petit pain de » ce rouge qui s'est formé au bas du creuset. Le rouge le plus fin est attaché » au creuset d'en haut. Une livre de couperose donne quatre onces du rouge » dont on peint la porcelaine. »

seule matière semblable au thsing-hoa-liao, et le P. Ly l'a désignée sous un nom différent; il la nomme *ching-lan*, qu'il traduit par bleu profond. Nous verrons que cette matière est en effet le bleu sous couverte et qu'elle se confond sous tous les rapports avec les thsing-hoa-liao de la collection de l'École des Mines; elle est identique aux échantillons grillés et pulvérisés. Une étude comparative faite sur les deux matières ne permet pas de conserver de doute à cet égard.

Voici les caractères particuliers du minerai brut : il se présente sous forme de fragments concrétionnés et caverneux irréguliers, d'un noir brun foncé, tirant un peu sur le verdâtre, donnant une poussière brunâtre qui tache les doigts.

Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'eau dans le tube fermé et prend, par une calcination prolongée, une teinte un peu plus verdâtre. La perte qu'il éprouve de la part du feu s'élève aux 0,20 de son poids; il renferme de l'oxyde de manganèse associé à de l'oxyde de cobalt, mais ces oxydes ne constituent pas toute la masse des fragments. L'acide chlorhydrique qui le dissout laisse inattaquée une poussière blanche ou légèrement verdâtre, composée principalement d'acide silicique et d'alumine; le silicate d'alumine considéré comme anhydre, constitue environ les 0,40 du poids des fragments essayés, mais cette proportion paraît variable d'un point à un autre.

La dissolution du minerai dans l'acide chlorhydrique s'opère facilement avec un dégagement de chlore. La liqueur, filtrée après évaporation à siccité, renferme des traces d'oxyde de cuivre, d'oxyde de nickel, d'acides sulfurique et arsénique; l'oxyde de cuivre n'y est pas soluble dans l'ammoniaque : elle renferme en outre de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde de cobalt, un peu d'oxyde de fer et de l'alumine qui peut provenir de l'action de l'acide sur le silicate d'alumine hydraté qui est intimement mêlé au peroxyde de manganèse cobaltifère.

Quelques morceaux contiennent des fragments de quartz isolés parfaitement visibles.

La collection Rutherford-Alcock, qui contient plusieurs échantillons volumineux de cette matière, nous permettra d'en faire plus tard un examen plus approfondi, et de reconnaître, s'il est possible, la cause de l'aspect particulier de ce singulier minerai.

Nous avons fait l'analyse de deux échantillons, l'un cru, l'autre grillé. Nous mettons en regard les résultats obtenus dans ces deux analyses.

La matière a été attaquée par l'acide chlorhydrique; la silice et le résidu inattaqué ont été séparés après évaporation à siccité. On a traité successivement par l'hydrogène sulfuré et l'hydrosulfate d'ammoniaque; on a séparé l'oxyde de manganèse de l'oxyde de cobalt par la méthode décrite par l'un de nous (page 239), basée sur l'emploi de l'hydrogène sulfuré à une température élevée. Les sulfures formés ont été repris successivement, d'abord par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'acide nitrique.

Voici les résultats auxquels nous sommes arrivés dans l'analyse des deux échantillons :

	Minerai cru.	Minerai grillé.
Perte au feu (eau et oxygène).	20,00	4,00
Silice, résidu insoluble.....	37,46	27,00
Oxyde de cuivre.....	0,44	2,00
Alumine.....	4,75	65,00
Oxyde de manganèse.....	27,50	
Oxyde de cobalt.....	5,50	
Oxyde de fer.....	1,65	
Chaux.....	0,60	1,00
Magnésie.....	traces.	traces.
Acide arsénieux.....	traces.	1,00
Oxyde de nickel, soufre.....	traces.	»
	97,90	100,00

L'échantillon grillé a été essayé au chalumeau. La poudre fond dans la perle de borax en la colorant en rose avec une légère teinte de bleu.

Avec la potasse au creuset d'argent, on obtient la coloration verte caractéristique de l'oxyde de manganèse ; l'eau dissout cette masse verte, et l'acide nitrique la fait virer au rose.

Appliquée au pinceau sur du dégourdi de porcelaine de Sèvres mis en couverte et cuit au grand feu, cette matière a donné des traits bleus dans le mince, sensiblement grisâtres dans les vigueurs.

L'échantillon cru soumis aux mêmes épreuves s'est comporté de la même manière, mais en indiquant une plus forte dose d'oxyde de cobalt.

Le thsing-hoa-liao nous paraît donc être un minerai très-complexe de manganèse cobaltifère. Les Chinois s'en servent ou pour faire leurs peintures en bleu sous couverte ; ils lui donnent alors le nom de *ching-lan;* ou pour faire leurs bleus de moufle quand l'oxyde de cobalt est en quantité convenable : nous verrons l'emploi qu'ils en font aussi dans la préparation du noir, quand nous traiterons de cette couleur. L'usage auquel ils destinent une portion donnée de ce minerai semble intimement lié à la proportion plus ou moins forte de l'oxyde de cobalt qu'il renferme (1).

Tous ces échantillons proviennent de la province de Yun-nan : on les enlève du sommet d'une montagne ; avant de s'en servir on les rôtit et on les broie. Ces données confirment celles fournies par le P. d'Entrecolles dans sa première lettre ; on y lit en effet : « L'azur s'ensevelit dans le

(1) Depuis que ce travail est terminé, il est arrivé de Chine une nouvelle collection contenant soixante échantillons de couleurs variées, parmi lesquels vingt-trois sont autant d'échantillons différents de thsing-hoa-liao. Au nombre de ces vingt-trois couleurs, cinq sont indiquées par la traduction anglaise de la désignation chinoise comme étant diverses nuances de noir.

» gravier qui est à la hauteur d'un demi-pied dans le four-
» neau ; il s'y rôtit durant vingt-quatre heures, ensuite on
» le réduit en une poudre impalpable, ainsi que les autres
» couleurs, non sur le marbre, mais dans de grands mor-
» tiers de porcelaine dont le fond est sans vernis, de même
» que la tête du pilon qui sert à le broyer. »

2°. *Des couleurs brutes et préparées.*

Les couleurs qui composent les assortiments que nous examinons sont, les unes brutes et les autres préparées, et presque toujours on trouve réunies la couleur brute et la même toute préparée pour peindre. La différence qui les sépare n'existe seulement, quelquefois, que dans la préparation mécanique qu'on fait subir à la couleur brute pour la rendre propre à être appliquée au pinceau sur la pièce à décorer; d'autres fois, en même temps qu'on broie la couleur brute, on y ajoute ou du yuen-feng si l'on veut la rendre plus fusible, ou du sy-chy-mo si on la trouve trop tendre. Dans le premier cas, la couleur brute doit présenter, avec la couleur préparée, une identité complète de composition; dans le second, on remarquera une différence qui pourra permettre le contrôle des indications du P. Ly. Autant que nous l'avons pu, nous avons fait simultanément l'analyse des deux espèces de couleurs.

« Quand on se sert des couleurs brutes, dit le P. Ly, on
» doit les broyer, et dans quelques-unes on doit mêler le
» yuen-feng; mais on ne peut pas les acheter toutes brutes
» ou naturelles, parce qu'elles sont venues de différentes
» provinces; celles qui sont venues à King-te-tching ont
» déjà subi la première préparation dans leurs propres
» endroits. »

Les couleurs brutes se présentent généralement sous forme de morceaux fragmentaires irréguliers, vitreux, les uns opaques, les autres transparents, ayant tous la même coloration si la couleur est simple, ayant des colorations

variées si la couleur ne peut être composée qu'avec le mélange de deux ou plusieurs couleurs différentes.

Les proportions dans lesquelles on ajoute le yuen-feng aux couleurs qui ont besoin de cette addition pour être employées, sont variables non-seulement pour les couleurs de nuances différentes, mais même pour des échantillons d'une même couleur et de même nom, suivant la composition de la couleur primitive. Il doit, en effet, en être ainsi dans un pays où toutes les couleurs primitives, provenant de districts éloignés, ne sont pas faites par le même fabricant, et où la température de la cuisson des peintures dépend uniquement de la volonté du décorateur.

Nous ferons précéder encore l'examen particulier de chaque couleur qui compose l'assortiment de la Chine, par la description de quelques caractères communs sur lesquels nous n'aurons plus à revenir.

Lorsqu'on traite par les acides les couleurs dont les Chinois se servent pour décorer leurs porcelaines, si l'on agit à froid, la décomposition est lente. Mais si les acides sont concentrés et si l'action a lieu à la température de l'ébullition, la décomposition peut être complète. On retrouve dans la liqueur de l'oxyde de plomb, des alcalis, et les matières colorantes qui donnent à la couleur sa coloration propre. Il se fait un dépôt de silice mêlé de chlorure de plomb si l'on a fait usage d'acide chlorhydrique ou d'eau régale. La facilité de la décomposition est variable cependant avec la nature du principe colorant.

L'air humide agit lentement sur les couleurs de Chine quand elles sont réduites en poudre fine : il se forme, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, du carbonate de plomb que l'acide nitrique étendu dissout avec effervescence. La liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré donne un notable précipité de sulfure noir de plomb. Les fragments nouvellement broyés et traités par l'acide nitrique ne sont point effervescents, et la dissolution limpide ne contient

pas d'oxyde de plomb si elle a été faite à froid et avec un acide très-étendu.

Nous avons retrouvé cette propriété dans les cristaux qui renferment 8 à 10 pour 100 d'alcalis, et nous avons pu la constater dans les produits des fabriques qui jouissent de la meilleure réputation (Saint-Louis, Baccarat, Clichy). On sait, du reste, que M. Chevreul a constaté, il y a plusieurs années, que les flacons de verre, dans la fabrication duquel on fait entrer quelques cassures de cristal, cèdent très-facilement de l'oxyde de plomb aux dissolutions alcalines qu'on y renferme, et qui deviennent bientôt susceptibles de noircir par l'hydrogène sulfuré.

Blancs.

Les blancs employés par les Chinois sont de plusieurs sortes, et nous verrons qu'ils ne diffèrent entre eux que par les proportions des éléments qui les composent.

Ils sont désignés par les noms de blanc de première, deuxième et troisième qualité, suivant que l'expérience a démontré qu'ils sont plus ou moins beaux.

Nous avons examiné et analysé les suivants de la collection céramique de Sèvres :

Po-ly-pé. — Littéralement, blanc de verre de première qualité.

Chang-pé. — Blanc de deuxième qualité.

Pou-pé. — Blanc de troisième qualité.

Les autres blancs bruts (*seng*) ou en poudre (*si*) nous ont paru doués des mêmes propriétés que les précédents; ce sont :

Chang-yan-pé. — Blanc d'Europe supérieur.

Sué-pé. — Blanc de neige de la troisième qualité.

Yan-yué-pé. — Blanc de lune, d'Europe.

Nous avons cru pouvoir nous dispenser d'en faire l'analyse. Le dernier, qui est un blanc légèrement verdâtre, est obtenu par le mélange d'un des blancs qui précèdent avec

l'un des verts transparents dont nous nous occuperons plus loin.

Seng-po-ly-pé. — « Couleur blanche de première qua-
» lité, sans besoin de yuen-feng (1). »

Ce blanc est formé d'un mélange de divers fragments, les uns opaques, les autres opalins, d'autres enfin d'un aspect grisâtre et bulleux. En poudre, ces divers éléments donnent une poussière parfaitement incolore.

Dans une analyse qualitative, on s'est assuré que l'opacité de ce blanc était due à la présence de l'acide arsénique; on n'a pu y constater que des traces d'oxyde d'étain. Les éléments du fondant sont du sable, de l'oxyde de plomb, des alcalis (potasse et soude), auxquels il faut ajouter des traces de chaux, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre.

Pour l'analyse quantitative, on a fait fondre avec du carbonate de soude, on a repris par l'eau et l'acide nitrique, évaporé à siccité; on a ajouté de l'acide nitrique et filtré. La silice séparée a été débarrassée, par l'hydrosulfate d'ammoniaque, de l'acide stannique qu'elle pouvait contenir : il n'y en avait que des traces.

La liqueur filtrée a été traitée par l'acide sulfhydrique, et le dépôt laissé en contact avec l'hydrosulfate d'ammoniaque, pour enlever tout le sulfure d'arsenic. La dissolution arsenicale, décomposée avec précaution, a laissé déposer du sulfure d'arsenic souillé d'un excès de soufre. Le dépôt filtré, séché, a été analysé, le soufre dosé à l'état de soufre et d'acide sulfurique, et l'acide arsénique calculé d'après la quantité d'arsenic estimée par différence.

Le sulfure de plomb a été converti en sulfate, du poids duquel on a déduit la quantité de l'oxyde de plomb contenue dans la matière en expérience : il n'y avait que les traces d'oxyde de cuivre.

---

(1) Les parties de phrase entre guillemets sont tirées du catalogue descriptif du P. Ly.

La liqueur, débarrassée des sulfures, a été neutralisée avec précaution par l'ammoniaque et additionnée d'hydrosulfate d'ammoniaque. On a ainsi précipité du sulfure de fer et de l'alumine qu'on a séparés par la potasse, après une dissolution sur le filtre même, à l'aide de l'eau régale étendue et chaude.

La liqueur, privée des sulfures, a été bouillie avec un peu d'acide chlorhydrique et filtrée. On a sursaturé par l'ammoniaque, précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate ammoniacal : il n'y en avait que des traces.

Une deuxième attaque a permis de séparer la potasse de la soude. On l'a faite à l'aide de l'acide fluorhydrique; l'emploi successif, dans la liqueur traitée par l'acide sulfurique et évaporé à siccité, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrosulfate d'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque, a permis de contrôler une partie des nombres obtenus dans l'attaque précédente. Les sulfates de potasse et de soude ont été séparés par l'acétate de baryte, en suivant la méthode de Berzelius. On a constaté la présence de la soude, mais en quantité à peine dosable.

On a trouvé de cette manière dans le blanc po-ly-pé :

Humidité	0,40
Silice	37,00
Oxyde de plomb	44,39
Acide arsénique	6,00
Alumine	0,27
Oxyde de fer	0,28
Chaux	0,75
Magnésie	traces.
Potasse	9,50
Soude	0,05
Oxyde de cuivre	traces
	98,64

Seng-chang-pé. — « Couleur blanche de deuxième qua-
» lité, sans besoin de yuen-feng. »

Ce blanc offre la même apparence que celui qui précède; analysé par la méthode que nous venons de décrire, il a donné les mêmes éléments, mais réunis dans des proportions différentes.

Le blanc chang-pé a été trouvé composé de :

Humidité	0,50
Silice et oxyde d'étain	37,50
Oxyde de plomb	50,94
Acide arsénique	5,00
Alumine	0,15
Oxyde de fer	0,30
Chaux	0,60
Magnésie	traces.
Potasse	3,43
Soude	0,34
Oxyde de cuivre	traces.
	98,76

Les résultats de cette analyse diffèrent notablement de ceux qui précèdent. La proportion des alcalis n'est plus guère que le tiers de ce qu'elle était dans le blanc po-ly-pé. Ces nombres différeraient sans doute moins si la couleur était homogène ; mais nous avons indiqué qu'elle est formée de fragments opaques qui sont probablement plus plombeux, et les autres grisâtres qui ne semblent pas renfermer d'acide arsénieux.

Seng-pou-pé. — « Couleur blanche de la troisième qua-
» lité. Pour s'en servir, on mêle douze onces de *yuen-feng*
» à une livre de pou-pé. »

Cette couleur diffère des précédentes par son aspect physique. On y retrouve bien encore les fragments opaques et opalescents que nous avons distingués dans les blancs poly-pé; mais ils sont intimement mêlés à une substance sa-

blonneuse grisâtre, que nous regardons comme de la poudre de pierre ou sy-chy-mo que nous avons analysé plus haut.

Les fragments opaques nous ont donné de l'acide arsénique; ils contiennent 0,38 de leur poids d'acide silicique pur; ce nombre se confond avec celui fourni par le blanc po-ly-pé, tout aussi bien qu'avec celui donné par le blanc chang-pé.

La poussière grisâtre, isolée autant que possible des fragments opaques, a été analysée séparément, en la traitant par les mêmes procédés que ceux suivis précédemment pour les autres blancs; il est à supposer que si l'on avait traité successivement par les acides et les alcalis, on aurait isolé tout le sable, et qu'on n'aurait trouvé dans le résidu que de la silice pure sans oxyde de plomb, ni acide arsénique, ni alcalis.

Nous avons trouvé dans 100 parties :

Humidité	0,25
Silice	70,60
Oxyde de plomb	23,70
Acide arsénique	1,50
Alumine	0,42
Oxyde de fer	0,35
Chaux	0,23
Potasse	4,00
Soude	traces.
Oxyde de cuivre	traces.
	101,05

La composition de la poudre grise explique parfaitement l'usage indiqué par le P. Ly de l'addition de douze parties de céruse à seize parties du composé qu'il nomme *pou-pé*.

Ya-pé, c'est-à-dire blanc d'ivoire; littéralement, blanc de dent (étiqueté *blanc brillant*). — La collection (1) des cou-

(1) Ces couleurs avaient été rapportées de Canton, et provenaient d'un Chinois décorateur de porcelaine, nommé *Cum-Chun*. Elles étaient enve-

leurs chinoises rapportées par M. Itier renferme un échantillon de blanc tout préparé pour peindre. Nous avons analysé ce blanc, et nous l'avons trouvé formé des mêmes éléments que ceux qui précèdent; l'alcali est remplacé en partie par de l'oxyde de plomb. Voici la composition de ce blanc, qui fait avec l'acide nitrique une légère effervescence :

Eau et acide carbonique	0,40
Silice	36,00
Oxyde de plomb	54,00
Acide arsénique	5,60
Oxyde de fer	0,80
Chaux et magnésie	1,20
Potasse et soude, perte	2,00
	100,00

L'acide arsénique paraît donc jouer un grand rôle comme corps opacifiant dans les couleurs des Chinois. Ce serait cependant une erreur de penser que l'usage et les propriétés de l'acide stannique sont inconnus à ces peuples. Nous soupçonnons que plusieurs des nombreux blancs faisant partie de la collection de M. Rutherford-Alcock doivent à l'étain leur grande opacité. D'ailleurs, nous avons trouvé dans l'émail blanc relief d'un vase craquelé, de fabrication chinoise, la composition qui suit, et que nous rapprochons de celles que nous avons précédemment données :

Silice	38,00
Oxyde de plomb	51,00
Oxyde de cuivre	traces.
Acide stannique	10,41
Potasse et perte	0,59
	100,00 (1)

trouvées dans des papiers portant des inscriptions chinoises que M. Stanislas Julien a bien voulu nous transcrire en caractères français, en nous en donnant la traduction.

(1) Pour faire avec l'acide arsénique du blanc offrant la composition de

La collection nouvellement arrivée de Chine pour le Musée céramique, par suite de l'envoi de M. Rutherford-Alcock, contient plusieurs échantillons des blancs qui précèdent, les uns bruts, les autres préparés. Dans quelques-uns, il est dit qu'on ajoute du yuen-feng, à l'un 8 $\frac{5}{6}$ onces; à un autre, 4 $\frac{1}{3}$; à un troisième, 2 $\frac{1}{4}$ par 1 $\frac{1}{3}$ livre de la couleur blanche désignée. Ces additions, si différentes, correspondent à des fusibilités différentes de la couleur primitive.

Noirs.

Nous avons examiné quatre échantillons divers de noirs : ce sont le noir *si-fen-liao*, de la collection du Musée céramique, et les échantillons de noir luisant, de noir mat et de noir clair qui composent l'assortiment rapporté de Canton par M. Itier. Nous en avons fait l'analyse en combinant les méthodes analytiques exposées dans l'examen du thsing-hoa-liao, et des différents blancs qui précèdent. Nous n'avons donc pas à les décrire de nouveau.

Nous mettons en regard les résultats que nous avons obtenus :

---

ces couleurs chinoises, on fait une fonte avec :

Fondant rocaille	40
Acide arsénieux	5
Nitre cristallisé	3
	48

On pile et l'on mélange avec un fondant composé de telle sorte qu'il contienne le plomb et l'alcali nécessaires pour donner les doses centésimales données par l'analyse. Pour le blanc ya-pé, ce fondant se compose de :

Craie	2
Minium	26
Sable	27
Nitre	3

A 465 parties du blanc on mèle 555 parties de ce dernier fondant.

	Fen-liao. I.	Ou-kin. II.	Liang-he. III.	Tse-he. IV.
Perte au feu.....	14,20	25,60	3,20	16,60
Silice.....	2,00	1,98	50,70	6,00
Oxyde de plomb.....	69,14	59,58	25,00	traces.
Oxyde de cuivre.....	4,60	8,40	5,80	5,40
Oxyde de fer.....	3,00	1,70	10,02	70,00
Oxyde de manganèse...	7,00			
Oxyde de cobalt.....				
Alumine.....	0,24	0,62	0,52	0,40
Chaux et magnésie....	0,60	1,43	1,67	1,20
Alcalis et perte.....	0,00	0,69	3,09	0,40
	100,78	100,00	100,00	100,00

Si-fen-liao. — C'est une poussière brune légèrement verdâtre. Avec l'acide nitrique faible, elle fait une vive effervescence, et la solution présente tous les caractères du nitrate de plomb. Au chalumeau, la perle de borax est colorée en violet avec une teinte de rose. La potasse en fusion, au creuset d'argent, donne la coloration caractéristique de l'oxyde de manganèse. L'acide chlorhydrique à chaud dissout de l'oxyde de manganèse avec dégagement de chlore et un abondant dépôt de chlorure de plomb. Ce composé se présente donc comme un mélange de céruse et du minerai de manganèse cobaltifère.

Ou-kin, c'est-à-dire noir métallique, ou noir de corbeau (étiqueté *noir mat*). — Cette couleur est en fragments allongés sous forme de petites baguettes, ou en masses irrégulièrement arrondies. L'analyse a été faite sur un fragment globulaire. Les morceaux offrent une grande cohésion, se laissent pulvériser difficilement, et brûlent avec une odeur de colle forte très-prononcée. A froid, ils font, avec l'acide nitrique étendu, une vive effervescence, et la solution précipite abondamment par l'hydrogène sulfuré. Ils se comportent avec les réactifs chimiques comme le si-fen-liao du P. Ly.

Ces deux couleurs peuvent être comparées entre elles, et si l'on fait la part de la colle de peau de bœuf, qui donne à la seconde la cohésion qui la distingue, on trouve que toutes deux sont faites avec cinq parties de céruse et une partie du minerai thsing-hoa-liao; il ressort encore de cette analyse que le minerai de cobalt doit être très-variable dans sa composition.

Il n'y a dans ces deux noirs que la silice introduite par la gangue du minerai de manganèse, et cette circonstance se présentera pour d'autres couleurs. Elle permet d'expliquer certains effets qu'on remarque dans les décorations de quelques porcelaines de Chine, ornées d'ornements mats, noirs ou rouges, faisant un contraste agréable avec les autres ornements qui sont bien glacés.

Appliquées sur la porcelaine et cuites au feu de moufle, les deux couleurs qui précèdent n'ont pris d'adhérence que dans le mince. Dans l'épaisseur, l'oxyde de plomb a été absorbé par les oxydes qui, exempts d'acide silicique, n'ont pu former de vernis vitreux. Les parties minces, au contraire, ont pu briller à cause de la couverte qui a fourni à l'oxyde de plomb la silice nécessaire pour le transformer en silicate de plomb.

Liang-he, c'est-à-dire noir brillant (étiqueté *noir luisant*). — Ce noir se présente en poudre brune qui a dû être préalablement fondue : il fait avec l'acide nitrique faible une légère effervescence, et la solution filtrée précipite du sulfure de plomb par l'hydrogène sulfuré. Avec la perle de borax on obtient nettement le caractère de l'oxyde de cobalt. L'oxyde de manganèse y existe dans une proportion moindre que dans les autres noirs.

Tse-he, c'est-à-dire noir pour la porcelaine (étiqueté *noir clair*). — Ce sont des fragments foncés verdâtres, difficiles à écraser, répandant d'une manière prononcée l'odeur de la colle forte brûlée, quand on la soumet à l'incinération. Tous les caractères chimiques et physiques font

supposer qu'ils proviennent d'un mélange de thsing-hoa-liao avec de la gomme de peau de bœuf, ou *yeou-p'hy-kao*, que le P. Ly indique comme le dissolvant employé en Chine pour rendre certaines couleurs faciles à l'emploi. L'analyse qui précède confirme cette supposition. La silice, qui ne constitue que les 0,06 du poids de la masse, est souillée d'alumine ; c'est la gangue du minerai cobaltifère : elle est légèrement verdâtre. Nous avons essayé ce noir comme bleu sous couverte ; il nous a donné des dessins bleus qui rappellent parfaitement ceux qu'on remarque sur bon nombre de porcelaines chinoises. Mais comme la température des fours de Sèvres est supérieure à celle des fours de la Chine, les parties où les oxydes avaient été mis épais se sont creusées pendant la cuisson.

Bleus.

L'envoi du P. Ly comprend quatre échantillons différents de bleu que nous avons examinés successivement pour les comparer : deux sont bruts, deux autres sont tout préparés pour peindre ; on verra, conformément à l'indication du P. Ly, que les couleurs brutes et les couleurs préparées ne diffèrent point.

Seng-khouang-thsei. — « Bleu de première qualité, brut ; » sans besoin de mélange de yuen-feng ; il faut le broyer. »

Cette couleur est en fragments bien fondus, brillants et transparents, d'un beau bleu céleste. Cependant à l'intérieur de la masse on remarque quelques parties d'un bleu plus pâle, opaques et dues à une fusion incomplète. En poudre, la teinte bleue s'affaiblit et se maintient assez pure. Cette poudre, traitée immédiatement après qu'elle a été broyée par l'acide nitrique faible, ne fait pas effervescence.

Si-khouang-thsei. — « Couleur bleue déjà préparée, de » première qualité. »

Ce bleu est en poudre, il fait une légère effervescence par suite de la présence d'un peu de carbonate de plomb ;

il se comporte comme le précédent avec les acides, à l'action desquels il résiste assez bien. L'acide chlorhydrique et l'eau régale le décolorent cependant complétement à l'aide d'une ébullition suffisamment prolongée.

Seng-ting-thsei. — « Couleur bleue de deuxième qua-
» lité, brute, sans besoin de mélange de yuen-feng. »

Ce sont des fragments bleus complétement transparents. Triturés, ils donnent une poudre légèrement plus pâle et plus violacée que celle que fournit le bleu khouang-thsei; les acides agissent sur leur poussière comme sur la poudre du bleu de première qualité.

Si-ting-thsei. — « Couleur bleue de deuxième qualité
» déjà préparée. »

C'est la poussière fournie par le broyage des fragments qui précèdent; elle fait avec l'acide nitrique étendu une légère effervescence.

Nous avons analysé les quatre échantillons de bleu que nous venons de nommer, par la méthode déjà décrite (1). Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus; nous les mettons en regard :

	Khouang-thsei.		Ting-thsei.	
	Seng.	Si.	Seng.	Si.
Perte au feu	0,00	3,80	0,65	2,40
Silice	48,21	46,40	38,81	37,20
Oxyde de plomb	32,84	30,89	44,14	42,18
Oxyde de cobalt	1,50	1,60	0,68	0,50
Oxyde de fer	1,63	1,50	1,03	1,06
Chaux	0,97	0,85	0,83	0,64
Magnésie	traces.	traces.	traces.	traces.
Potasse et soude	13,78	13,20	11,10	13,39
Oxyde de cuivre	1,00	0,96	0,50	0,15
Oxyde de manganèse	0,50	0,62	1,00	1,00
Alumine	0,06	0,15	0,50	0,50
	100,49	99,97	99,24	99,02

(1) Dans toutes ces analyses, comme dans celles des noirs, après l'évaporation à siccité nécessaire pour éliminer la silice, celle-ci était souillée

Dans la deuxième et quatrième analyse, la perte comprend l'eau et l'acide carbonique du carbonate de plomb formé par l'altération de la couleur.

Les différences dans les proportions de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de manganèse rendent compte des différences de nuances que présentent ces deux bleus ; le deuxième est plus pâle et plus violacé.

M. Itier a rapporté de Canton deux échantillons de bleu que nous avons voulu comparer à ceux de la collection de Sèvres :

P'ao-lan, c'est-à-dire bleu précieux (étiqueté *bleu foncé*). — C'est une poudre mêlée de fragments, faisant une légère effervescence et résistant mieux que les précédentes à l'action des acides ; l'immersion dans l'eau permet d'apercevoir deux poudres inégalement bleues.

Tsing-feng, c'est-à-dire poudre bleue (étiqueté *bleu de ciel foncé*). — C'est une poudre plus pâle que la précédente ; elle fait une légère effervescence et s'altère plus facilement que le bleu foncé.

Voici les résultats des analyses de ces deux bleus :

	P'ao-lan.	Tsing-feng.
Perte au feu	3,00	1,40
Silice avec traces d'acide stannique	60,80	47,20
Oxyde de plomb	18,76	38,90
Oxyde de cobalt	1,62	0,50
Oxyde de fer	1,50	1,00
Chaux	1,08	0,64
Magnésie	traces.	traces.
Potasse et soude	10,19	9,34
Oxyde de cuivre	1,00	traces.
Oxyde de manganèse	1,50	0,84
Alumine	0,55	0,18
	100,00	100,00

d'oxydes de manganèse et de cobalt insolubles dans l'acide nitrique. Avant de calciner l'acide silicique, on le traitait, après l'avoir lavé, par l'acide chlorhydrique, et on réunissait la liqueur acide à celle provenant de la première filtration. La silice bien lavée était parfaitement pure.

Ainsi il n'y a de différence entre tous ces bleus que la fusibilité ; ils sont toujours faits par la même méthode ; c'est de l'oxyde de cobalt plus ou moins impur, dissous dans un verre plombo-alcalin plus ou moins fusible.

Verts.

Tous les verts employés en Chine pour la décoration de la porcelaine sont colorés par l'oxyde de cuivre, tantôt pur, tantôt modifié, soit en jaune par l'addition du jaune tout préparé, soit en bleuâtre par l'addition du blanc ou d'un fondant plus dur.

Nous n'avons fait l'examen que des échantillons bruts, pensant que, comme pour les bleus, les échantillons tout préparés ne différaient que par le broyage ou par l'addition de la céruse en proportion indiquée par la lettre du P. Ly.

Fei-thsei. — « Couleur verte de première qualité, brute, » dans une livre de laquelle on ajoute douze onces de yuen-» feng. »

Ce vert correspond à peu près comme nuance au bleu turquoise, il donne une poussière vert d'eau pâle : dans le catalogue de l'envoi de l'École des Mines, le P. Ly indique qu'on mêle à cette couleur du sy-chy-mo, quand elle est de qualité grossière ; c'est sans doute dans ce cas qu'il faut faire l'addition considérable de yuen-feng indiquée plus haut, addition qui ne paraît pas nécessaire pour faire glacer le vert fei-thsei tel que l'échantillon du Musée céramique le présente.

Cette couleur est le produit du mélange fondu légèrement du blanc avec le vert qui va suivre.

Nous avons trouvé dans l'assortiment de M. Itier deux verts qui se rapportent à cette nuance, l'un que M. Itier nomme bleu clair, l'autre qu'il appelle vert d'eau, c'est-à-dire bleu clair (étiqueté *bleu clair*).

Tcha-lan. — La couleur de la poussière ainsi nommée

est le bleu turquoise pâle : l'immersion dans l'eau permet d'y distinguer deux poudres différentes, l'une bleu turquoise, l'autre blanche ou grisâtre ; c'est cette dernière qui affaiblit la vigueur du bleu. Le mélange de ces deux poudres fait, avec l'acide nitrique, une légère effervescence.

Chang-lou, c'est-à-dire vert de montagne (étiqueté *vert d'eau*). — Cette couleur est une poudre homogène qui a la plus grande analogie avec le bleu fei-thsei de la collection du P. Ly. La coloration est due au cuivre à l'état de deutoxyde.

Nous avons analysé ces trois échantillons, et nous mettons en regard les résultats que nous avons obtenus :

	Fei-tsei.	Tcha-lan.	Chang-lou.
Perte au feu	0,50	2,40	1,00
Silice avec traces d'acide stannique.	37,50	41,50	42,44
Oxyde de plomb	44,13	43,40	43,40
Oxyde de cuivre	3,00	2,40	3,41
Alumine et oxyde de fer	traces.	0,86	1,26
Chaux	0,25	2,11	2,00
Acide arsénique	4,00	7,33	6,49
Potasse et soude	10,00		
	99,38	100,00	100,00

La présence d'un blanc opaque n'est pas nécessaire pour reproduire cette teinte avec l'oxyde de cuivre ; l'addition d'un fondant silico-alcalin, contenant parties égales de sable et d'oxyde de plomb, suffit pour modifier dans ce ton la nuance du vert chang-lou dont nous allons nous occuper. Il est donc possible qu'il n'y ait pas de blanc dans le bleu pâle de M. Itier, et que les parties grisâtres soient simplement un fondant plombo-alcalin.

Seng-chang-lou. — « Couleur verte de quatrième qua-
» lité, dans laquelle on mêle cinq onces de yuen-feng. »

Cette couleur se présente en masses vertes, couleur du vert de vessie ; traitée par les acides, elle se comporte comme toutes les couleurs chinoises ; dans la dissolution on a recherché la présence de l'oxyde de cuivre ; c'est lui qui est le

principe colorant. On n'a pu découvrir la moindre trace d'oxyde de chrome.

Nous avons trouvé dans ce vert les éléments suivants :

Humidité	0,67
Silice	41,20
Oxyde de plomb	49,05
Oxyde de cuivre	5,05
Alumine	0,17
Oxyde de fer	0,05
Chaux	0,12
Potasse	3,96
Soude	0,60
	100,87

Ce vert renferme moins d'alcalis que les précédents, mais un peu plus d'oxyde de plomb. Nous ne l'avons pas trouvé dans la collection de M. Itier, mais nous y avons rencontré les suivants. La collection de l'École des Mines renferme deux échantillons de vert chang-lou ; ils ont le même aspect que celui que nous avons examiné, l'un est en poudre (*si*), l'autre est en fragments (*seng*).

Seng-chang-kou-lou. — « Couleur verte de cinquième » qualité, dans une livre de laquelle on met cinq onces » de yuen-feng. »

En examinant la couleur brute telle que le P. Ly l'a envoyée, on voit sans peine qu'elle est le résultat d'un mélange de deux sortes de fragments vitreux fondus, de deux nuances : les uns verts, analogues au vert que nous venons d'analyser ; les autres jaunes qui se confondent avec le jaune chang-hoang que nous allons retrouver tout à l'heure. L'examen que nous avons fait des verts du même nom des collections de M. Itier et de l'École des Mines confirme que ce vert est formé d'un mélange de chang-lou et de jaune chang-hoang. Nous avons séparé et pesé les fragments verts et les fragments jaunes isolés ; nous avons trouvé de

la sorte que ce vert jaune se compose pour 100 parties de :

Vert chang-lou	60
Jaune chang-hoang	40
	100

Les fragments verts ont été analysés séparément. Nous leur avons trouvé une composition identique à celle du vert chang-lou dont l'analyse précède :

Humidité	0,51
Silice	41,50
Oxyde de plomb	48,40
Oxyde de cuivre	5,50
Alumine	0,40
Oxyde de fer	0,07
Chaux	0,18
Potasse et soude	3,44
	100,00

Les alcalis ont été dosés par différence, les fragments jaunes ont été de même soumis à part à l'analyse ; on a trouvé qu'ils étaient colorés par l'antimoine, et qu'ils renfermaient les 0,40 de leur poids d'acide silicique : c'est ce que le jaune chang-hoang contient, ainsi qu'il ressort des analyses que nous allons donner plus bas.

L'analyse que nous avons faite des verts jaunes contenus dans l'assortiment rapporté par M. Itier nous donnera la composition des mélanges qui les composent ; nous les mettons en regard.

Eul-lou, c'est-à-dire second vert (étiqueté *vert jaune clair*). — En poussière si fine, qu'on n'aperçoit qu'avec peine sous l'eau les divers éléments qui la composent. Cependant, avec un peu d'attention, on y distingue deux composés vitreux, l'un jaune et l'autre vert. La couleur du mélange est jaune-verdâtre pâle, il fait une légère effervescence avec l'acide nitrique étendu, et l'hydrogène sulfuré précipite en noir du sulfure de plomb.

Fen-loug, c'est-à-dire poudre verte (étiqueté *vert-jaunâtre clair*). — C'est un mélange intime de trois composés différents qu'on n'aperçoit et ne distingue bien qu'en mettant la poudre dans l'eau; l'une est verte, l'autre jaune, la troisième blanche. La couleur du mélange est le vert-jaunâtre pâle, il fait effervescence avec l'acide nitrique étendu, et l'hydrogène sulfuré donne dans la liqueur filtrée un précipité noir. Voici la composition de ces deux derniers verts :

	Eul-lou.	Feng-lou.
Perte au feu	2,60	2,50
Silice avec traces d'acide stannique	33,30	36,80
Oxyde de plomb	53,14	51,04
Oxyde de cuivre	0,60	0,51
Oxyde d'antimoine	3,00	2,01
Alumine et oxyde de fer	1,06	1,12
Chaux	2,11	1,74
Magnésie	0,03	0,05
Acide arsénique	»	0,50
Alcalis et perte	4,16	4,23
	100,00	100,50

Nous remarquons une grande uniformité dans la composition du fondant de toutes ces couleurs vertes; celle qui suit s'en éloigne, mais on diminue la différence qu'elle présente par une forte addition de yuen-feng.

Peng-ty-lou. — « Couleur brute verte de sixième qualité. » Pour s'en servir, il faut la mêler et la broyer avec du » yuen-feng; dans une livre on met dix-neuf onces de yuen-feng. »

Le catalogue de l'École des Mines indique que ce vert, nommé vert indigène, est tiré du district de Fou-leang-hien.

C'est un mélange très-complexe formé de fragments d'un vert de vessie, analogues à ceux désignés ci-dessus par le nom de chang-lou, et d'une poudre grenue, brunâtre et légèrement violacée; on a pu extraire de ce mélange 25 parties de la poudre pour 75 parties du vert chang-lou.

Les fragments verts ont donné les réactions du vert de première qualité ; ils contiennent comme ceux-ci les 0,41 de leur poids en silice ; c'est ce que contient le vert seng-chang-lou de la collection du Musée céramique.

On peut extraire de la poussière violâtre qui accompagne les fragments, par des lavages appropriés, jusqu'à trois subtances différentes :

1°. Une poussière verte qui provient assurément de la destruction par frottement de quelques fragments verts de chang-lou ;

2°. Une poussière grisâtre d'aspect sablonneux, à laquelle nous avons reconnu les caractères du sy-chy-mo ;

3°. Enfin une poudre violacée renfermant du cuivre.

Le mélange de ces trois substances s'attaque par l'acide azotique avec dégagement de vapeurs nitreuses ; il reste inattaquées la poussière verte et la poudre grisâtre. La dissolution qui surnage est bleue et donne toutes les réactions du cuivre. L'acide chlorhydrique étendu lui enlève de l'oxyde de cuivre ; les deux premières matières pulvérulentes restent sans se dissoudre. Dans la liqueur filtrée, les réactifs décèlent la présence d'un sel de deutoxyde de cuivre. L'acide chlorhydrique concentré se comporte de même ; il dissout en plus un peu d'oxyde de plomb.

L'existence de ces différents principes est d'ailleurs mise à découvert par l'analyse que nous avons faite d'une partie du mélange. Voici la composition brute que nous lui avons trouvée :

Silice	67,9
Oxyde de plomb	2,0
Cuivre	20,7
Oxyde de fer	1,0
Chaux	0,3
Alumine	0,5
Oxygène, potasse et perte	7,6
	100,0

Nous avons indiqué le cuivre comme métal; il est à deux états différents d'oxydation. Cette composition rend parfaitement compte de l'addition considérable de céruse indiquée dans la lettre du P. Ly.

Cette couleur broyée donne une poussière brun-violâtre sale; mais après la cuisson elle donne un vert frais, analogue à celui fourni directement par le vert chang-lou.

Nous avons rencontré dans l'assortiment de M. Itier une couleur analogue qu'il appelle vert de Scheele.

Ta-lou, c'est-à-dire grand vert (étiqueté *vert de Scheele*). — C'est une poudre couleur nankin, réunie sous forme de fragments irréguliers, qui développe une teinte verte par l'action du feu. Elle fait effervescence avec l'acide nitrique étendu, et la solution précipite par l'hydrogène sulfuré du sulfure de plomb. L'acide nitrique ne l'attaque pas à chaud; la coloration nankin persiste, ce qui fait supposer que le cuivre y est à l'état de silicate de protoxyde. L'eau régale et l'acide chlorhydrique l'attaquent entièrement; on retrouve dans la dissolution un mélange d'oxyde de plomb et de deutoxyde de cuivre.

Nous l'avons trouvée composée de :

Perte au feu	4,30
Silice	35,20
Oxyde de plomb	51,05
Oxyde de cuivre	3,98
Alumine et oxyde de fer	1,40
Chaux	1,00
Magnésie	traces.
Acide stannique	traces.
Alcalis et perte	3,07
	100,00

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux que nous avons indiqués plus haut.

Tous les verts qui précèdent sont obtenus par la dissolution de quelques centièmes d'oxyde de cuivre dans un flux

vitreux composé dans des proportions qui varient avec la nuance désirée.

Nous avons remarqué par des expériences directes que l'oxyde de plomb faisait verdir la nuance due à l'oxyde de cuivre. La soude communique aussi au verre plombeux, coloré par l'oxyde de cuivre, une teinte moins bleue que celle que développe la potasse à poids égal et dans les mêmes circonstances.

Jaunes.

C'est l'antimoine qui colore les jaunes qui servent en Chine à la décoration des porcelaines. Les assortiments que nous avons examinés nous en ont offert plusieurs, les uns bruts, les autres tout préparés. Il y a le jaune *thsing-hoang* et le jaune *chang-hoang,* en doubles échantillons bruts (*seng*) et tout préparés pour peindre (*si*).

Le catalogue de l'École des Mines indique aussi un jaune *yan-hoang* ou jaune d'Europe, de même en doubles échantillons *seng-yan-hoang* et *si-yan-hoang*. M. Itier a encore rapporté un jaune tout préparé pour peindre.

Nous avons fait l'analyse du jaune *seng-chang-hoang* de la collection de Sèvres et celle du jaune de M. Itier. Les autres offraient avec ceux-ci une analogie telle, que nous avons cru pouvoir nous dispenser de les examiner de plus près.

Seng-chang-hoang. — « Couleur jaune, dans laquelle on » mêle cinq onces de yuen-feng; il faut la broyer. »

Cette couleur se présente sous forme de fragments légèrement verdâtres, jaune clair, fondus, mais n'ayant subi qu'une fusion incomplète; ils sont bulleux. L'acide chlorhydrique attaque ce jaune réduit en poudre.

L'antimoine a été cherché dans la liqueur acide séparée de l'acide silicique par filtration, et dans la silice qui en retient la plus grande partie. On a trouvé ce jaune composé de :

Humidité	1,13
Silice	40,47
Oxyde de plomb	51,53
Oxyde de cuivre	0,35
Alumine et oxyde de fer	traces.
Chaux	0,17
Acide antimonique	3,60
Potasse	3,39
Soude	0,71
	101,35

Hoang-se, c'est-à-dire couleur jaune (étiqueté *jaune*). — Cette couleur est en poudre jaune pâle, elle paraît homogène même sous l'eau; elle fait, avec l'acide nitrique étendu, une très-légère effervescence, et la dissolution filtrée donne, avec l'hydrogène sulfuré, un dépôt noir de sulfure de plomb. On en a fait l'analyse, et on peut voir que c'est le même jaune que le jaune chang-hoang du P. Ly, surtout si l'on admet que le jaune de M. Itier a reçu en mélange une petite dose de yuen-feng, que le prêtre chinois indique devoir être ajoutée au chang-hoang brut.

Voici les nombres trouvés dans l'analyse de ce jaune :

Perte au feu	2,10
Silice avec traces d'acide stannique	33,00
Oxyde de plomb	54,14
Oxyde de cuivre	0,30
Acide antimonique	3,27
Alumine et oxyde de fer	0,80
Chaux	0,70
Magnésie	0,60
Alcalis et perte	5,09
	100,00

Les jaunes ont donc, comme les verts, les bleus et les blancs, un fondant qui offre toujours le même caractère de généralité (1).

(1) Pour reproduire les jaunes de l'assortiment des couleurs de la Chine,

Rouges.

Nous avons vu que la matière désignée sous le nom de *fan-hong*, que nous avons rencontrée tant dans la collection de l'École des Mines que dans celle du Musée céramique, n'était pas une couleur, quoiqu'elle fût classée parmi les couleurs rouges, mais bien un oxyde de fer servant de base à plusieurs couleurs de cette nuance. Nous avons, en effet, trouvé dans les couleurs rapportées de Canton, par M. Itier, quatre couleurs différentes dans la composition desquelles il entre de ce fan-hong. Les unes ne renferment que le fan-hong, comme matière colorante, mêlé à un corps simple ou composé dont le but est de faire adhérer et glacer l'oxyde de fer; c'est à celles-là que M. Itier a donné les noms de *jaune orangé rouille, couleur de chair* et *couleur de rouille;* l'autre est un mélange de l'une des couleurs qui précèdent avec le jaune chang-hoang; c'est celle-là que M. Itier a désignée par le nom de *jaune sale.*

Ta-hong, c'est-à-dire grand rouge (étiqueté *jaune orangé rouille*). — Ce rouge se présente en fragments allongés amorphes, contournés et luisants, non friables, durs à écraser, brûlant avec une odeur très-prononcée de colle

---

on commence par fondre légèrement le mélange suivant, qui donne un jaune de Naples fusible :

Mine orange	8
Sable	4
Antimoine diaphorétique	4

On fait fondre d'autre part le mélange suivant, en un verre transparent :

Mine orange	44
Sable	36
Carbonate de soude fondu	7

On arrache du creuset avec les pinces, et on mêle ce fondant avec le jaune de Naples qui précède pour le faire fritter légèrement. On obtient de la sorte un jaune qui a la même composition et les mêmes propriétés que le jaune chang-hoang. On prend :

Fondant	84
Jaune de Naples	16
	100

forte; il perd au feu les 0,244 de son poids, fait avec l'acide nitrique étendu une effervescence prolongée, et la solution filtrée précipite abondamment, par l'hydrogène sulfuré, du sulfure noir de plomb. Toute coloration disparaît avec l'acide chlorhydrique bouillant. Il y a quelques traces d'acide silicique. Tous ces caractères forcent à ne voir dans cette couleur qu'un mélange de céruse yuen-feng avec l'oxyde de fer fan-hong que nous avons analysé plus haut.

Cette couleur, appliquée sur porcelaine et cuite à la température à laquelle les autres couleurs ont pris un glacé convenable, n'a pris d'adhérence que dans le mince; les épaisseurs sont restées pulvérulentes.

Tse-hong, c'est-à-dire beau rouge rose (étiqueté *couleur de chair*). — Cette couleur est en fragments d'un rouge clair, plus rosé que ceux qui forment le jaune orangé rouille; elle est difficile à broyer et répand, quand on la calcine, l'odeur caractéristique de la colle forte brûlée.

Elle fait effervescence avec l'acide nitrique étendu, et la solution précipite en noir par l'hydrogène sulfuré. La coloration disparaît avec l'acide chlorhydrique bouillant. On ne voit ni à l'œil nu, ni sous l'eau, aucun mélange de corps étrangers, tant le broyage est parfait : il n'y a que quelques centièmes d'acide silicique. On pouvait supposer, d'après ces réactions, que ce rouge se comporterait au feu comme le rouge qui précède, et l'expérience a pleinement confirmé cette supposition. On a fait l'analyse de ces deux rouges; on les a trouvés composés de :

	Ta-hong.	Tse-hong.
Perte au feu	24,40	23,40
Silice	0,90	5,60
Oxyde de plomb	59,00	62,52
Oxyde de cuivre	traces.	traces.
Alumine et oxyde de fer	14,15	7,20
Chaux	1,00	1,00
Magnésie	traces.	traces.
Perte	0,55	0,28
	100,00	100,00

Ces couleurs offrent, comme particularité remarquable, l'absence de la silice : on peut admettre que celle qui se trouve dans le rouge de chair provient d'un peu de fondant ajouté à dessein, comme nous en trouverons dans un troisième échantillon; mais le premier n'en renferme pas, c'est ce qui explique la manière dont il s'est comporté à la cuisson. Nous avons vu, en analysant les noirs de la porcelaine de Chine, que le fan-hong n'est pas le seul oxyde qui puisse se transformer en couleur par l'addition pure et simple du yuen-feng; nous avons donné, à cette occasion, une explication qui paraîtra suffisante et qui s'appliquerait aussi bien ici, sur la cause qui rend cette couleur brillante dans le mince, sèche et pulvérulente dans les épaisseurs.

Ces analyses confirment en tous points les indications que donne le P. Ly au sujet du fan-hong dans le catalogue descriptif de la collection de l'École des Mines : « Pour » chaque once, on ajoute cinq onces de céruse, et l'on broie » le tout ensemble; on se sert ensuite de ce mélange ainsi » combiné. »

C'est dans ces mêmes rapports que se trouvent l'oxyde de plomb et l'oxyde de fer dans le premier rouge de M. Itier.

P'ao-chi-hong, c'est-à-dire rouge précieux de pierre (étiqueté *couleur de rouille*). — Cette couleur diffère complétement de celles qui précèdent, par la manière dont elle se comporte au feu : elle glace aussi bien dans le mince que dans l'épais; c'est avec cette couleur que sont faits ces fonds rouges si glacés, au milieu desquels les Chinois réservent souvent, par grattage, des ornements blancs du plus heureux effet.

Ce rouge est en poussière bien homogène, il ne répand pas, quand on l'incinère, l'odeur de la colle forte brûlée; il ne fait avec l'acide nitrique étendu qu'une effervescence très-courte; la solution précipite en noir par l'hydrogène sulfuré. Toute coloration disparaît par l'acide chlorhydrique bouillant. La liqueur présente alors tous les caractères d'une

dissolution d'oxyde de fer dans l'eau régale, souillée d'un peu de chlorure de plomb.

Voici les résultats de l'analyse que nous avons faite de ce rouge :

Perte au feu	2,20
Silice	36,10
Oxyde de plomb	41,16
Oxyde de cuivre	traces.
Oxyde de fer et alumine	17,00
Magnésie	traces.
Chaux	1,10
Alcalis et perte	2,44
	100,00

Ces nombres expliquent suffisamment pourquoi la couleur a glacé dans l'épais comme dans le mince.

Le rouge qui suit nous présente un mélange de jaune et de rouge fait avec le fan-hong ; c'est le jaune sale de M. Itier.

Kou-tong, c'est-à-dire vieux cuivre, vieux bronze (étiqueté *jaune sale*). — Cette couleur est une poussière rouge-brique ; par le fait de la cuisson elle ne donne qu'un ton sale jaunâtre non glacé ; c'est ainsi que se comporte un mélange de jaune et de rouge de fer. Cette couleur n'a donc pas le ton à l'emploi.

L'acide chlorhydrique bouillant fait disparaître toute coloration ; nous avons vu que le jaune lui-même s'attaque dans ces circonstances ; la liqueur renferme de l'antimoine, du plomb et du fer. Nous avons trouvé dans ce rouge :

Perte au feu	6,80
Silice	22,00
Oxyde et plomb	56,64
Oxyde de cuivre	0,20
Oxyde de fer	7,20
Alumine	0,40
Chaux	1,40
Magnésie	traces.
Acide antimonique	1,02
Alcalis et perte	4,34
	100,00

Ainsi les Chinois connaissent l'usage de l'oxyde de fer pour obtenir des tons rouges glacés ou non glacés ; mais il est au moins singulier qu'ils ignorent les différents tons qu'on peut se procurer avec ce même oxyde en le soumettant, pendant sa préparation, à des températures de plus en plus élevées.

L'oxyde de fer n'est pas la seule matière dont les Chinois se servent pour obtenir des rouges dans leur palette pour décorer la porcelaine. Ils connaissent très-bien l'emploi de l'or, et les collections de M. Itier et du P. Ly nous en présentent plusieurs échantillons qui doivent à ce métal leur coloration rose caractéristique et que nous allons examiner.

La collection du Musée céramique renferme deux couleurs en doubles échantillons, l'un broyé, l'autre brut; ce sont le *yen-tchy-hong* ou rouge pour le fard, et le *ting-hong* ou rouge de lèvres. Nous les retrouvons dans la collection de l'École des Mines, ainsi qu'un troisième rouge, nommé *tchon-hong* ou rouge moyen; nous n'avons analysé que ceux du Musée céramique et ceux de M. Itier, les autres offrant une analogie de propriétés qui rendait inutile un examen plus approfondi.

Seng-yen-tchy-hong. — « Couleur rouge de première qua-
» lité, sans besoin de mélange; pour s'en servir, il faut la
» broyer. »

Cette couleur se présente en fragments brunâtres lustrés, frittés extérieurement, présentant à l'intérieur quelques parties pulvérulentes d'un beau rose. Les fragments extérieurs pulvérisés donnent une poussière rose légèrement violacée. C'est cette poussière qui constitue le rouge suivant.

Si-yen-tchy-hong. — « Couleur rouge de la première qua-
» lité, déjà préparée, sans mélange de yuen-feng. »

Cette poudre est pâle; elle fait, avec l'acide nitrique faible, une légère effervescence due à la décomposition du

carbonate de plomb qui s'est formé par suite de l'altération de la couleur, soit par le broyage, soit par son exposition prolongée à l'air humide.

Ces deux couleurs offrent la plus grande analogie avec les deux qui suivent et que nous avons analysées. Les analyses n'établissent pas de différences tranchées entre ces quatre matières.

Seng-ting-hong. — « Couleur rouge de deuxième qualité, » sans besoin de yuen-feng; pour s'en servir, il faut la » broyer. »

Si-ting-hong. — « Couleur rouge de deuxième qualité, » déjà préparée, sans mélange de yuen-feng. »

Nous avons étudié sur ces rouges l'action des acides; voici ce que nous avons observé :

L'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'eau régale à froid, même après porphyrisation, n'attaquent ces couleurs que difficilement. A chaud, ces acides agissent différemment. L'acide nitrique concentré enlève de l'oxyde de plomb en grande quantité; de l'acide silicique se dissout aussi, mais il en reste à l'état gélatineux : la coloration rose persiste, et le principe colorant semble se concentrer dans un résidu inattaquable par l'acide nitrique, même après une ébullition prolongée. Ce résidu est promptement attaqué par la potasse, la soude et leurs carbonates quand l'action a lieu à chaud avec des dissolutions concentrées. Il ne reste plus dans la liqueur que quelques légers flocons bleus d'or excessivement divisé.

L'eau régale, à l'ébullition, altère cette couleur après porphyrisation, d'une manière complète : il reste un dépôt de chlorure de plomb et de silice : toute coloration disparaît, l'or se trouve en entier dans la liqueur à l'état de perchlorure d'or.

L'acide chlorhydrique, à l'ébullition, dissout difficilement le rouge chinois; il reste une poudre inattaquable : la dissolution filtrée ne contient pas la moindre trace d'or.

Nous n'avons trouvé dans cette couleur ni étain ni acide borique; nous n'avons rencontré, comme principes essentiels, que de la silice, de l'oxyde de plomb, de la potasse, de la soude et de l'or; comme éléments accessoires, des traces d'alumine, d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre, de chaux et de magnésie.

Nous mettons en regard les résultats des analyses effectuées sur les quatre échantillons de la collection du Musée céramique :

	Yen-tchy-hong.		Ting-hong.	
	Seng.	Si.	Seng.	Si.
Perte au feu.....	1,21	3,60	1,19	3,20
Silice.....	40,00	38,80	39,71	38,30
Oxyde de plomb.....	48,55	47,37	48,70	48,00
Alumine.....	0,20	traces.	0,45	0,29
Oxyde de fer.....	0,31	0,30	0,23	0,30
Chaux.....	traces.	traces.	0,41	0,15
Magnésie.....	0,05	traces.	traces.	traces.
Potasse et soude.....	8,00	7,54	7,90	7,60
Oxyde de cuivre.....	0,40	0,40	0,30	0,44
Or métallique.....	0,20	0,25	0,20	0,30
Perte.....	1,08	1,74	0,91	1,42
	100,00	100,00	100,00	100,00

On a déterminé par voie sèche la quantité d'or contenue dans la couleur si-yen-tchy-hong :

10 grammes ont été fondus avec :
15 grammes de tartrate de soude,
10 grammes de borax,
10 grammes de carbonate de soude fondu.

On a laissé refroidir la masse dans le creuset dans lequel avait eu lieu la fonte. En cassant le creuset, on a retiré un culot de plomb métallique, pesant 4gr,69, surmonté d'une scorie qui a dû être très-liquide et qui ne contenait plus aucune grenaille métallique. Ce culot de plomb, passé à la

coupelle, a laissé un bouton d'or pur, pesant $0^{gr},025$, ne contenant que des traces d'argent. Cette quantité d'or s'accorde avec celle trouvée par voie humide.

On voit, d'après ces analyses, que ces quatre échantillons sont identiques. Nous retrouvons encore la même composition dans le rouge rapporté de Canton par M. Itier. Les premiers viennent de King-te-tching; on peut donc regarder comme bien générale la préparation des couleurs d'or fabriquées en Chine.

Hong-hoa, c'est-à-dire rouge de carthame (étiqueté *laque rose sale*). — C'est à cette couleur que M. Itier a donné le nom de *laque rose sale* : elle est en poudre, d'un rose légèrement pourpré; elle subit, de la part des acides froids et chauds, la même sorte d'altération que les rouges que nous venons d'examiner; c'est la même matière, comme on en peut juger par les résultats de l'analyse que nous en avons faite. On y a trouvé :

Perte au feu	1,40
Silice	41,78
Oxyde de plomb	44,13
Oxyde de cuivre	0,26
Alumine et oxyde de fer	2,40
Chaux	1,60
Magnésie	0,11
Or métallique	0,38
Alcalis et perte	7,94
	100,00

La collection rapportée par M. Itier offre encore deux couleurs qui ne sont que des mélanges de ce rouge avec d'autres couleurs que nous avons déjà examinées : il les désigne sous les noms d'*amaranthe foncé* et de *rose couleur cobalt*. Nous en avons aussi fait l'analyse et l'examen.

Tsing-lien, c'est-à-dire nénuphar bleu (étiqueté *amaranthe foncé*). — Cette couleur se présente sous forme d'une

poudre d'un violet léger; mise dans l'eau, on y distingue trois substances de colorations différentes : l'une incolore, la deuxième rose et la troisième bleue. La poudre résultant du mélange ne fait avec l'acide nitrique étendu qu'une effervescence très-faible; c'est un mélange de blanc, de bleu et de rouge.

Hong-feng, c'est-à-dire poudre rouge, littéralement farine (étiqueté *rose couleur cobalt*). — L'eau sépare cette poudre en deux substances, l'une blanche, l'autre rose; la couleur du mélange est le rose pâle. Cette matière se comporte avec les acides à froid et à chaud comme un mélange de blanc et de rose; nous y avons recherché la présence de l'oxyde de cobalt, sans pouvoir en découvrir la moindre trace.

Voici en regard les nombres que nous a fournis l'analyse de ces deux derniers échantillons :

	Tsing-lien.	Hong-feng.
Perte au feu	2,00	1,40
Silice et acide stannique	41,80	39,30
Oxyde de plomb	45,16	48,25
Oxyde de cuivre	0,50	0,20
Alumine et oxyde de fer	0,60	1,00
Chaux	1,20	2,02
Magnésie	traces.	0,05
Or métallique	0,20	0,35
Oxyde de cobalt	0,20	0,00
Matières non dosées	8,34	7,43
	100,00	100,00

Les collections de l'École des Mines et du Musée céramique de Sèvres ne nous offrent aucun de ces mélanges qui se sont présentés en assez grand nombre dans l'assortiment de Canton.

Ainsi, quelle que soit l'origine des couleurs qui servent à la Chine dans la décoration des porcelaines, elles présentent

toutes, en même temps qu'une grande simplicité, un caractère de généralité qui ne peut échapper ; le fondant qui n'est pas distinct dans la couleur est toujours composé de silice, d'oxyde de plomb dans des proportions peu variables, et d'une quantité plus ou moins grande d'alcalis (soude et potasse). Ce fondant maintient en dissolution à l'état de silicates quelques centièmes seulement d'oxydes colorants dont le nombre est excessivement restreint. Les matières colorantes sont : l'*oxyde de cuivre* pour les verts et verts-bleuâtres, l'*or* pour les rouges, l'*oxyde de cobalt* pour les bleus, l'*oxyde d'antimoine* pour les jaunes, l'*acide arsénique* et l'*acide stannique* pour les blancs. L'oxyde de fer et les oxydes de manganèse impur, qui donnent, l'un du rouge et l'autre du noir, font seuls exception, et c'est sans doute parce qu'il est impossible d'obtenir ces couleurs, par voie de dissolution, avec les oxydes que nous venons de désigner. Nous n'avons trouvé ni borax ni acide borique.

Cette composition spéciale des couleurs de la Chine entraîne des habitudes spéciales dans les décorations qu'elles servent à produire, et c'est d'elle que les peintures chinoises et japonaises tirent leur aspect distinctif.

Quelques couleurs s'appliquent directement, telles que le commerce les fournit ; d'autres au contraire exigent, avant de pouvoir être employées, une addition variable fixée par l'expérience, préalablement sans doute ; on les ramène de la sorte à se développer toutes à une température déterminée. L'assortiment rapporté de Canton, enlevé sur la table d'un peintre chinois, nous donne l'exemple d'une palette toute préparée. Les additions avaient dû être faites, et nous voyons que la céruse ajoutée l'a été pour la plupart en petite quantité, si même celle que l'analyse nous a fait découvrir ne provient pas d'un commencement d'altération de la couleur pendant le broyage.

Nous craindrions de donner à ce Mémoire une étendue trop considérable, en comparant successivement chacune

des couleurs chinoises que nous avons examinées, avec celle qui lui correspond dans la palette en usage soit en Europe, soit dans la Manufacture de Sèvres en particulier. Nous nous bornerons donc à rappeler en deux mots, et d'une manière générale, les différences essentielles qui distinguent les deux assortiments. Nous pourrons de la sorte apprécier naturellement l'aspect opposé, des porcelaines européennes et des produits similaires fabriqués en Chine ou dans le Japon; aspect si opposé, qu'il est impossible, même à première vue, de confondre les productions des deux pays.

Nous avons dit qu'en Europe les couleurs pour peindre la porcelaine dure sont formées par un mélange de certains oxydes et de certains fondants. Nous venons de démontrer que les couleurs de la Chine diffèrent complétement et pour la nature des éléments du fondant, comme pour les proportions de l'oxyde colorant.

Nous ne trouvons pas de différences moins tranchées quand nous envisageons l'état dans lequel se trouve la matière colorante dans ces deux sortes de couleurs. Enfin les deux assortiments ne peuvent plus être comparés quand on vient à établir le parallèle entre les substances employées, dans les deux cas, comme principes colorants.

Nous avons vu que les oxydes colorants dans la palette des Chinois étaient bornés à l'oxyde de cuivre, à l'or, à l'antimoine, à l'arsenic, à l'étain et à l'oxyde de cobalt impur, qui donne tantôt du bleu, tantôt du noir; enfin à l'oxyde de fer, qui fournit une nuance de rouge. Nous voyons que dans les couleurs d'Europe, où l'on fait usage des divers oxydes que nous venons de citer, on tire un très-grand parti des substances inconnues des Chinois. On modifie la nuance de l'oxyde de cobalt pur en le combinant à l'oxyde de zinc ou à l'alumine, quelquefois à l'alumine et à l'oxyde de chrome; l'oxyde de fer pur fournit une dizaine de rouges nuancés du rouge orangé au violet de fer très-foncé; on obtient des ocres pâles ou foncés, jaunes ou bruns, en com-

binant diverses proportions d'oxyde de fer, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt ou de nickel : les bruns se préparent en augmentant la dose de l'oxyde de cobalt contenu dans la composition qui fournit les ocres ; les noirs, par la suppression de l'oxyde de zinc dans les mêmes préparations. Nous varions les nuances de nos jaunes par des additions soit d'oxyde de zinc ou d'étain pour les éclaircir, soit d'oxyde de fer pour les rendre plus foncés. L'oxyde de chrome, pur ou combiné à l'oxyde de cobalt ou aux oxydes de cobalt et de zinc, donne des verts jaunes et des verts bleuâtres qui peuvent varier du vert pur au bleu presque pur. L'or métallique nous fournit le pourpre de Cassius, que nous transformons ensuite, à volonté, en violet, en pourpre ou en carmin. Nous citerons encore l'oxyde d'urane, les chromates de fer, de baryte, de cadmium, qui donnent d'utiles couleurs, et nous terminerons en indiquant l'application toute récente des métaux inoxydables au feu, dont la découverte et la préparation exigent des connaissances en chimie que les Chinois sont loin de posséder.

Tous ces différents principes colorants se trouvent dans les couleurs européennes à l'état de simple mélange ; dans les couleurs des Chinois, les oxydes sont, au contraire, dissous, et cette circonstance nous permettra de les rapprocher d'une autre sorte de produits qui, répandus en Chine, se présentent aussi fréquemment dans l'industrie d'Europe.

En effet, nous avons trouvé dans les composés vitreux qui sont désignés en France sous le nom d'*émaux*, non-seulement la même coloration obtenue par les mêmes oxydes, mais une composition de fondant analogue et quelquefois identique. Les émaux transparents sont effectivement, comme on sait, des composés vitreux dont la composition est variable en vertu de la fusibilité qu'ils doivent offrir, et colorés par quelques centièmes d'oxydes. Les

bleus sont fournis par l'oxyde de cobalt, les verts par du deutoxyde de cuivre, les rouges par de l'or; les émaux opaques, jaunes ou blancs, doivent leur opacité et leur coloration soit à l'antimoine, soit à l'acide arsénique ou à l'acide stannique.

Voici, du reste, les analyses que nous avons faites de différents émaux pris dans le commerce et destinés à la fabrication des bijoux en cuivre, en or ou en argent émaillés. Nous extrayons ces analyses d'un travail plus complet que l'un de nous prépare sur les diverses compositions employées dans l'art de l'émailleur sur métaux :

	Bleu pour cuivre.	Or pour cuivre.	Vert pour argent.
Perte au feu.....	1,00	0,06	0,10
Silice.....	51,00	47,70	53,68
Oxyde de plomb.....	34,57	31,19	25,30
Oxyde de cobalt.....	1,00	0,10	0,00
Oxyde de fer.....	traces.	0,40	0,46
Oxyde de manganèse..	0,00	1,20	0,20
Alumine.....	traces.	0,26	0,60
Chaux.....	2,00	1,80	1,26
Magnésie.....	traces.	traces.	traces.
Oxyde de cuivre.....	traces.	traces.	0,60
Or métallique.....	»	0,46	0,00
Potasse et soude.....	10,43	13,23	17,80
Oxyde d'étain.....	»	3,60	0,00
	100,00	100,00	100,00

Les fondants qui servent pour l'émaillage soit de l'or, soit de l'argent, soit du cuivre, celui qu'on applique sur la peinture dite *sous-fondant*, peuvent encore être comparés avec les couleurs dont les Chinois se servent pour décorer leurs porcelaines; on trouve toujours que ces composés sont semblables. Il n'y a de différence entre eux que sous le rapport de la fusibilité, qui est un peu plus grande pour les émaux chinois.

	Fondant pour		
	Argent.	Or.	Peintures.
Perte au feu.....	0,30	0,10	0,10
Silice.....	48,10	53,60	44,82
Oxyde de plomb....	38,25	31,19	41,59
Oxyde de cuivre....	0,32	traces.	traces.
Oxyde de fer.....	0,25	0,40	0,31
Oxyde de manganèse.	0,00	0,60	0,15
Alumine.....	0,14	0,54	0,46
Chaux.....	0,60	1,26	0,82
Magnésie.....	traces.	traces.	0,05
Alcalis.	12,04	12,31	11,70
	100,00	100,00	100,00

Le rapprochement auquel nous a conduits l'examen des couleurs employées en Chine entre celles-ci et les émaux, a été pleinement confirmé par la manière dont ces couleurs se sont comportées à la cuisson. Les assortiments du P. Ly et celui de M. Itier ont été, par les soins de M. Riocreux, conservateur des collections et du Musée céramique de Sèvres, appliqués sur des porcelaines de Chine et sur des porcelaines d'Europe. Sur porcelaine de Chine, les couleurs se sont développées à une température inférieure à la température du feu de retouche des peintures de fleurs à la Manufacture de Sèvres : elles n'ont pas écaillé. Mais, sur la porcelaine de Sèvres, bien qu'elles fussent développées, elles se sont toutes détachées par écailles. On savait depuis longtemps, par suite d'expériences directes, que les émaux ne pouvaient servir à la décoration des porcelaines d'Europe, précisément à cause du grave défaut que nous venons de signaler.

Quelle que soit la cause qui détermine sur les porcelaines européennes le défaut d'adhérence des émaux, nous pensons qu'elle réside dans la différence de nature de la couverte des deux porcelaines. Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, que la pâte plus fusible des porcelaines de Chine

devait être recouverte d'une glaçure plus fusible que celle dont on se sert en Europe, et c'est l'introduction de la chaux dans la couverte qui, diminuant l'infusibilité de cette glaçure, modifiant peut-être sa dilatabilité, en rapproche les propriétés physiques des propriétés des émaux.

Si l'aspect des porcelaines chinoises est différent de celui de nos productions, si l'harmonie de leurs décorations paraît plus complète, c'est, suivant nous, le résultat forcé des méthodes employées en Chine. Toutes les couleurs dont les Chinois se servent sont peu colorées ; elles n'ont de valeur que sous une certaine épaisseur qui donne aux peintures un relief impossible à obtenir par d'autres moyens ; l'harmonie de ces peintures est la conséquence de la nature et de la composition des émaux dont les Chinois font usage.

Le P. Ly ne s'est pas contenté de faire parvenir en France les couleurs dont on se sert à la Chine ; il y a joint encore les différents échantillons d'or qui sont employés à la décoration des pièces les plus riches, la matière en usage comme délayant, et enfin un assortiment de pinceaux dont se servent les peintres.

Métaux.

L'or seul est employé par les Chinois pour la décoration de la porcelaine, et il est réservé pour les pièces d'un prix élevé, à cause de sa grande valeur commerciale. La collection envoyée au Musée de Sèvres par le P. Ly en présente deux échantillons que nous ne trouvons que là : l'un est de l'or vert, l'autre de l'or jaune.

Khon-tchy-king. — « Couleur d'or déjà préparée, de la » première qualité. »

Koang-king. — « Couleur d'or déjà préparée, de la » deuxième qualité. »

Le P. Ly ne donne pas d'autre explication ; le métal est en poudre pailletée, très-brillante et qui a de l'analogie avec ce qu'on nomme en Europe *or au miel* ou *or en coquille.*

Les échantillons que possède la Manufacture sont trop petits pour que nous ayons pu les examiner davantage. Voici, au reste, les renseignements écrits que nous trouvons soit dans une lettre du P. d'Entrecolles, soit dans le catalogue descriptif qui accompagnait la collection anglaise des produits employés en Chine à la fabrication et à la décoration des porcelaines, et dont nous avons déjà parlé. Ces renseignements sont tellement nets, qu'on ne saurait désirer rien de plus précis.

Le P. d'Entrecolles dit dans sa première lettre :

« Quand on veut appliquer l'or, on le broie et on le » dissout au fond d'une porcelaine, jusqu'à ce qu'on voie » au-dessus de l'eau un petit ciel d'or. On le laisse sécher, » et lorsqu'on doit l'employer, on le dissout par parties dans » une quantité suffisante d'eau gommée ; avec trente parties » d'or, on incorpore trois parties de céruse, et on l'applique » sur la porcelaine, de même que les couleurs. »

Il est singulier que ce soient là précisément les proportions dans lesquelles en Europe on mêle à l'or le fondant qui doit le faire adhérer à la porcelaine : on sait que ce fondant est, à Sèvres, du sous-nitrate de bismuth.

Le catalogue de la collection anglaise dit de même :

« L'or doit d'abord être mêlé à de la céruse et à de la » colle de peau de bœuf, puis appliqué sur la porcelaine. »

Délayants.

Les Chinois ne se servent pas d'essence de térébenthine pour délayer leurs couleurs, comme on le fait en Europe; ils les emploient à l'eau, sans addition, comme cela résulte du texte des différents catalogues que nous avons sous les yeux.

Pour se servir des couleurs de Chine, il faut broyer la couleur finement et l'amener avec l'eau en consistance convenable. Quelques-unes seulement doivent, d'après le P. Ly, être mêlées à une substance particulière qui rend

l'emploi facile. Il cite comme devant être additionnées de *yeou-p'hy-kao* les couleurs appelées *fan-hong*, *feng-hong* et *ching-lan*. Nous avons trouvé dans les couleurs de M. Itier des rouges fan-hong et des noirs si-feng-liao composés du mélange de la couleur et du yeou-p'hy-kao. C'est cette dernière substance qui leur communique l'odeur de colle de gélatine brûlée que nous avons indiquée plus haut, quand on les soumet à la calcination.

Le P. Ly a joint à son envoi une certaine quantité de yeou-p'hy-kao : « C'est de la gomme de peau de bœuf; » quand on se sert des couleurs fan-hong, feng-hong et » ching-lan, on doit les confectionner avec l'eau liquéfiée » de yeou-p'hy-kao. »

Pinceaux.

M. Itier avait rapporté de son voyage en Chine un assortiment de pinceaux avec lesquels les Chinois de Canton appliquent leurs couleurs sur les porcelaines. La collection de l'École des Mines en renferme qui viennent de King-te-tching, et qui ont été envoyés par le P. Ly. Tous ces pinceaux se ressemblent; ils sont formés d'un long tuyau creux végétal de la nature des joncs, dans l'intérieur et à l'extrémité desquels sont fixés solidement quelques poils très-allongés : « Il y en a de communs et de fins; les uns servent » pour peindre avec diverses couleurs, les autres pour » peindre des fleurs délicates; quelques-uns servent à » peindre avec du rouge commun, et d'autres, enfin, pour » peindre avec du rouge fin. »

Résumé.

L'examen que nous venons de faire des matières employées en Chine à la décoration des porcelaines, et dont les résultats sont consignés dans cette seconde partie de notre travail, explique ce qu'il y a d'obscur et corrige ce qu'il peut y avoir d'erroné dans la seconde lettre du P. d'Entrecolles (XIXe volume des *Lettres édifiantes et curieuses*

écrites des Missions étrangères) (1); il conduit aux conclusions suivantes :

1°. Les couleurs dites de *moufle*, c'est-à-dire cuisant à une température très-basse relativement à celle à laquelle se cuit la porcelaine, sont en nombre essentiellement réduit.

2°. La palette se compose non de couleurs proprement dites, mais d'*émaux*; c'est-à-dire de cristaux plombo-alcalins, diversement colorés par quelques centièmes d'oxydes colorants *dissous*.

3°. La composition du cristal est, en général, peu variée, la coloration toujours légère, et c'est cette légèreté de ton, ainsi que la vivacité de la nuance, qui donne aux por-

---

(1) Voici, en substance, ce qu'il dit au sujet des couleurs qui sont à la Chine appliquées sur la porcelaine cuite en couverte et destinées à être recuites au moufle.

Rouge. — Sur un *leam* (once) de céruse, on met deux *mas* ($\frac{1}{10}$ d'once) de rouge préparé par la couperose. On les passe par un tamis et on les mêle ensemble à sec; on les lie l'un à l'autre avec de la gomme de peau de bœuf.

Blanc. — Sur un leam de céruse on met trois mas et trois *fuen* ($\frac{1}{100}$ d'once) de cailloux des plus transparents qu'on a fait calciner avant de les amener à l'état de poussière impalpable.

Vert. — Le vert foncé se fait en mettant sur un leam de céruse trois mas et trois fuen de poudre de cailloux avec un mas de *tom-hia-pien* ou battitures de cuivre jaune.

Jaune. — Le jaune se fait en mettant sur un leam de céruse trois mas et trois fuen de poudre de cailloux, et un fuen huit *ly* à deux fuen cinq ly ($\frac{1}{1000}$ d'once) de rouge pur n'ayant point encore été mêlé à de la céruse.

Bleu. — Un leam de céruse, trois mas et trois fuen de poudre de cailloux et deux ly d'azur, forment un bleu foncé qui tire sur le violet. On peut mettre jusqu'à huit ly d'azur.

Vert clair. — Le mélange de vert et de blanc dans les proportions d'un leam de vert pour deux leam de blanc fait un vert d'eau très-clair.

Vert jaune. — Deux leam de vert foncé et un leam de jaune donnent le vert kou-lou qui ressemble à la couleur des feuilles fanées.

Noir. — Le noir se fait avec l'azur mis un peu épais et délayé dans la colle de peau de bœuf. On recouvre ensuite avec du blanc les endroits peints. Ce blanc pendant la cuisson *s'incorpore dans le noir*, de même que le vernis ordinaire s'incorpore dans le bleu de la porcelaine commune.

celaines chinoises leur harmonie et leur richesse caractéristiques.

4°. Ces émaux sont colorés par l'oxyde de cobalt, l'oxyde de cuivre à l'état de bioxyde, l'or, tous corps facilement solubles dans les flux vitreux, et d'une préparation très-simple.

A ces nuances les Chinois joignent du jaune par l'antimoine et du blanc opaque, tantôt à base d'étain, tantôt à base d'acide arsénique, qu'ils mélangent aux autres émaux, comme ils mêlent ces derniers entre eux pour obtenir des nuances variées en quelque sorte à l'infini, mais qu'il est toujours possible de décomposer et de ramener aux cinq composés élémentaires suivants : bleu par l'oxyde de cobalt, bleu ou vert par l'oxyde de cuivre, rose par l'or, jaune par l'oxyde d'antimoine.

Si nous ajoutons à ces émaux l'oxyde de cobalt très-impur, qui, sous couverte, donnera toujours du bleu, ce même oxyde mêlé à de la céruse pour le faire adhérer avec la couverte, et former du noir; de l'oxyde de fer calciné qui, mêlé à de la céruse ou du fondant, donne des rouges de fer mats ou brillants, clairs ou foncés; enfin de l'or qu'on fait adhérer par l'addition d'un dixième de céruse, nous pourrons nous faire une idée complète des moyens qui constituent toutes les ressources du décorateur chinois.

5°. Les émaux sont appliqués à l'eau, quelquefois avec de la dissolution de gomme de peau de bœuf.

Nous attribuons à la composition particulière des couvertes de la Chine la possibilité de les recouvrir de matières vitreuses de la nature des *émaux*, sans que ces dernières écaillent. Nous avons indiqué dans notre premier Mémoire la composition de ces couvertes, et ce ne peut être qu'à cette cause qu'on peut attribuer la différence d'aspect que présentent les porcelaines de la Chine et du Japon, et les produits européens. Une couverte purement feldspathique se refuse, dans presque tous les cas, à l'application des émaux.

Nous n'avons rien dit, dans tout ce qui précède, des couleurs dures pour fonds, appliquées soit par immersion, soit au pinceau, et qui font jusqu'à ce jour des porcelaines de la Chine une poterie à part; nous voulons parler des fonds bistres, rouges, bruns, flammés, violets et turquoises, dont beaucoup d'objets fabriqués en Chine sont recouverts dans toutes leurs parties. Nous avons aussi réservé l'examen des tons légers d'un vert bleuâtre pâle, qu'on nomme *céladons*, et qui sont encore aujourd'hui, de la part des amateurs, l'objet d'une préférence marquée. Nous pourrons utiliser, dans le but de les faire connaître, les précieux documents accumulés dans la collection de la Manufacture de Sèvres, avec l'espérance d'ajouter à nos propres ressources.

Cette étude, qui complétera nos travaux sur la fabrication de la porcelaine en Chine, fera le sujet d'un troisième Mémoire.

III.

Recherches sur la composition des matières employées en Chine à la fabrication et à la décoration de la porcelaine. (Troisième Mémoire.)

(En commun avec M. Salvétat.)

Les deux Mémoires qui précèdent contiennent les résultats analytiques que nous a fournis l'examen minéralogique ou chimique des matières premières employées par les Chinois soit dans la fabrication de leur porcelaine, soit dans la décoration de cette même poterie. Les fabricants de porcelaine français puiseront sans doute quelques données utiles dans ce recueil d'analyses s'appliquant à des matériaux qu'ils sont appelés à mettre journellement en

œuvre. Les décorateurs de porcelaine et les peintres en matières vitrifiables trouveront peut-être un jour qu'il est possible de faire maintenant en Europe des objets présentant, au point de vue de l'art décoratif, l'aspect simple et harmonieux dont les poteries de la Chine nous fournissent le *type*. Les compositions des cristaux colorés qui servent de base à la peinture chinoise, réunies en grand nombre dans le second Mémoire, doivent leur donner promptement le moyen de reproduire mieux qu'on ne l'a fait jusqu'à présent les porcelaines des peuples orientaux.

Nous n'avons pas cru pouvoir, dans l'étude de la porcelaine de Chine telle que nous nous l'étions proposée, nous borner à l'examen des matériaux que le zèle et la bienveillance de M. Stanislas Julien avaient fait parvenir en France. La porcelaine de Chine, déjà si différente des porcelaines européennes par l'aspect que présentent les pièces décorées au moufle, reçoit aussi de l'application, sur le biscuit à des températures variées, de certains fonds de couleur, un caractère tout particulier, très-original, qu'il est bien regrettable de n'avoir imité jusqu'à ce jour que très-imparfaitement. Nous avons pensé que ces couleurs devaient être l'objet de nos recherches, et nous avons vivement regretté que les instructions détaillées données par M. Brongniart à différentes époques à des voyageurs partant pour la Chine, ou les lettres que nous avons nous-mêmes adressées à plusieurs personnes résidant dans ces pays lointains, n'aient pas conduit à de nouvelles notions sur ce sujet important. Nous ne possédons encore jusqu'à présent d'autres données que celles assez confuses consignées dans les anciennes lettres du P. d'Entrecolles.

Bien que les échantillons envoyés par le P. Ly, bien que ceux qui composaient la belle collection adressée par M. Rutherford-Alcock, consul anglais à Shang-Haï, aient été réunis en réponse aux questions émanées de la Manufacture de Sèvres, questions qui comprenaient, avec men-

tion spéciale, certaines couleurs au grand feu, nous n'avons trouvé dans ces collections, si l'on en excepte le thsing-hoa-liao ou ching-lan, aucune substance qui pût jeter quelque lumière sur la composition des couleurs dures employées à la Chine. Le manque de ces matières isolées, l'absence des matériaux bruts ou préparés, comme nous les avions trouvés dans l'envoi du P. Ly, pour ce qui concerne la décoration en couleurs de moufle peuvent faire penser, ainsi qu'on l'a dit souvent, qu'on ne fait plus maintenant en Chine ces fonds dont les procédés seraient perdus. Quoi qu'il en soit, les difficultés matérielles que devaient nous présenter nos recherches ont été singulièrement accrues par cette circonstance; car il nous a fallu détacher, enlever en usant la couverte colorée déjà cuite sur les pièces qu'elle décorait. Or la dureté, le brillant de cette glaçure, dans quelques cas la minceur de la couche sous laquelle elle était appliquée, nous ont présenté de très-grands obstacles. Quelques grammes seulement des matériaux ou bruts ou préparés, mais en poudre, nous eussent donc été très-précieux; notre travail y eût en même temps beaucoup gagné comme précision et comme variété.

Parmi les couleurs de fond particulières aux porcelaines de la Chine, il en est qui ont été bien évidemment appliquées sur biscuit, c'est-à-dire sur porcelaine déjà cuite au grand feu. En les regardant de près on voit qu'elles sont tressaillées et que les tressaillures très-fines forment un réseau dont les mailles seraient très-rapprochées. Ce caractère n'appartient pas généralement aux couvertes cuites à très-haute température.

L'analyse de ces couleurs ou simplement l'essai qu'on en peut faire en les touchant avec l'acide fluorhydrique, permet de constater dans leur composition, indépendamment de la matière colorante bleue, jaune ou verte, une assez forte proportion d'oxyde de plomb. Cette composition les rapproche d'une manière toute naturelle des émaux dont

œuvre. Les décorateurs de porcelaine et les p
matières vitrifiables trouveront peut-être un j
possible de faire maintenant en Europe des
tant, au point de vue de l'art décoratif, l'a
harmonieux dont les poteries de la Chine n
type. Les compositions des cristaux colo
base à la peinture chinoise, réunies en
le second Mémoire, doivent leur do
moyen de reproduire mieux qu'on n
les porcelaines des peuples orient.

Nous n'avons pas cru pouvoi vés pour
laine de Chine telle que nous
borner à l'examen des matéri particulièrement
lance de M. Stanislas Julien des chimères aux
La porcelaine de Chine
européennes par l'aspec ici des analyses bien
au moufle, reçoit aussi couleurs, mais nous avons
températures variées. ne à détacher de semblatère tout particulier. st couverte, la tressaillure
de n'avoir imité ju runent une portion plus ou
Nous avons pensé analyse ne donne alors que
nos recherches, lans lequel l'alumine est
instructions dét a silice fortement altérée;
rentes époques e toute analyse quantitative.
les lettres que ettre hors de doute la nature
personnes rés alyse qualitative nous a semduit à de n satisfaisante au but que nous
ne possedon
cell
du

urquoise était donnée par
ans un cristal alcalin peu plom-

ait fournie par l'oxyde de
ristal chargé d'oxyde de

ovenait de la dissolution,
beux, d'une quantité
obaltifère. Il est
de manga-
om de

emploi de
ir, à la disso-
orsque la teinte

e les tons dont il est
que quelques essais par
ement à l'imitation com-
; nous ajouterons que l'un de
emps des couleurs fusibles qu'il
ur le biscuit des porcelaines de
les cuisent à basse température, elles
blement des couleurs analogues prépa-
ois; d'ailleurs il entre du borax dans leur
es dosages auxquels nous avons donné la
pourraient toutefois servir de point de départ.
it bien évidemment supprimer le borax et dimi-
oxyde de plomb en ajoutant du nitre; ces modifica-
rapprocheraient sans doute ces couleurs des couleurs
la Chine.

La lettre du P. d'Entrecolles donne des procédés pour faire les fonds de demi-grand feu verts, bleus, violets et jaunes; elle transmet aussi la composition d'un blanc qui ne renferme pas d'arsenic ni d'étain. On peut croire dès lors qu'il s'agit d'une recette pour préparer un émail fusible à basse température; mais dans cette dernière prescription l'oxyde de plomb est certainement trop considérable; c'est la porcelaine qui donne le blanc; car la glaçure est transparente : ce n'est plus alors une couverte, mais c'est un vernis.

2°. *De quelques couleurs dures de grand feu.*

Nous avons fait remarquer que dans les couleurs qui précèdent, l'oxyde de plomb entre comme élément indispensable. Nous ne dirons pas qu'il manque complétement dans toutes les couleurs qui vont suivre, mais nous pouvons admettre que, si dans quelques-unes il se trouve quelques centièmes de l'oxyde de ce métal, ce ne peut être que comme élément accidentel : dans le plus grand nombre des cas il n'y en a pas même des traces.

On peut ranger, en général, les couleurs de grand feu employées par les Chinois en deux groupes distincts. Dans l'un, nous classons toutes les matières colorantes uniformes de composition, quoique la couleur puisse varier d'un point à l'autre, par suite d'influences secondaires résultant du milieu dans lequel la pièce a pu cuire. En général encore, ces couleurs sont obtenues au moyen de l'application de glaçures colorées dans la masse et posées par immersion ou arrosement; toutefois nous n'avons trouvé nulle part d'indication positive nous révélant d'une manière certaine que la méthode de l'immersion soit pratiquée en Chine. Ce sont des tons analogues à ceux que nous connaissons en France sous le nom de *fonds par immersion.*

Dans l'autre groupe nous plaçons quelques tons obtenus par l'application, faite au moyen du pinceau, de matières colorées, soit sur un fond coloré dans la masse, soit sur de la couverte incolore. On citera quelques exemples de peintures faites de la sorte par application sous couverte. Nous les appellerons *couleurs mixtes.*

Couvertes colorées.

On a fait en Chine un grand nombre de pièces décorées avec des couvertes colorées. On obtient par cette méthode simple des effets variés; car on peut, au moyen de reliefs

qui sont rendus brillants par une couche très-mince de glaçure, obtenir des dessins blancs se détachant sur un fond de couleur plus foncée.

On citera parmi ces fonds le bleu pâle et le bleu foncé; le céladon.

Parmi les couleurs qui s'appliquent généralement sous une épaisseur uniforme, nous indiquerons le rouge et ses variétés; un vert céladon grisâtre, plus spécialement appliqué comme couverte de grès cérame, du brun vert-olive, du brun laque et des bruns jaunes dorés.

Nous allons donner le résultat des essais que nous avons faits sur chacune de ces couleurs.

1°. *Rouge.*

Cette couleur, que les Chinois appellent *tsé-hong-yeou*, présente rarement une teinte bien vive : généralement elle est violacée. Tantôt elle est d'une couleur tirant sur le rouge brique, tantôt elle est comme bronzée; quelques parties ont été décolorées ou présentent une légère teinte bleuâtre : cet effet se remarque principalement à la gorge des vases. Les pièces de ce genre les plus remarquables sont celles qui sont flammées et qui présentent des alternances de rouge et de bleu avec passage insensible d'une nuance à une autre. La symétrie de ces taches démontre qu'elles sont obtenues par le mélange convenablement disposé de deux verres diversement colorés, l'un en bleu par de l'oxyde de cobalt, l'autre en rouge par de l'oxyde de cuivre, et non, comme on l'avait prétendu, par un même verre coloré par du cuivre, mais ayant subi par place, dans le four même, l'influence des variations de l'atmosphère du four.

Nous avons enlevé, pour en faire l'analyse, des fragments de couverte rouge à des vases que nous avons sacrifiés, l'un uni, l'autre flammé de rouge et de bleu. Nous avons trouvé pour la composition de ces couvertes les nom-

bres suivants :

	Uni.	Flammé.
Silice	73,90	69,04
Alumine	6,00	4,00
Oxyde de fer	2,10	0,84
Chaux	7,30	12,00
Magnésie	traces.	traces.
Oxyde de cuivre	4,60	0,24
Oxyde de cobalt	0,00	1,50
Oxyde de plomb	traces.	0,70
Oxyde de manganèse	traces.	2,00
Potasse	3,00	0,60
Soude	3,10	9,40
	100,00	100,32

Les couvertes analysées ont été soumises encore à quelques essais dans le but de bien constater leur nature.

La couverte bleue a conservé sa coloration au chalumeau dans la flamme oxydante, comme dans la flamme réductive.

L'émail rouge a donné lieu, dans plusieurs expériences, aux observations suivantes :

Un fragment de vase à couverte rouge a été soumis à la température des fours à porcelaine de Sèvres. La couverte a subi, dans ces conditions, diverses altérations en rapport avec sa composition ; elle a coulé pour se réunir dans les parties déclives en gouttes épaisses et tressaillées : elle a perdu sa coloration rouge, totalement à la surface qui est devenue légèrement verdâtre et opaline, en partie seulement à l'intérieur qui est resté çà et là rosé dans quelques points que l'épaisseur de la couche avait préservés de l'oxydation pendant la cuisson.

La pâte qui était parfaitement blanche a pris, dans toute la surface exposée à l'influence du four, une teinte brunâtre très-prononcée due au fer qu'elle contient. Les par-

ties intérieures, mises à nu par une nouvelle cassure, avaient conservé leur blancheur primitive.

Un fragment du même vase a été cuit au moufle et porté au rouge; après le démouflement il avait conservé sa coloration; les arêtes étaient restées bien vives, il n'y avait pas eu de ramollissement au feu de peinture; l'essai répété sur le même fragment a été cuit à la température qui donne *l'or mat*. La chaleur a été suffisante alors pour ramollir un peu la couverte, émousser les bords de la cassure, mais insuffisante toutefois pour faire adhérer à la couverte le sable dans lequel le fragment avait été placé pendant la cuisson. La porcelaine dure de Sèvres dans les mêmes conditions ne subit aucune modification, aucun ramollissement.

On doit donc admettre, d'après les essais et les analyses qui précèdent, que la coloration de l'émail en rouge est due positivement à du protoxyde de cuivre répandu dans la couverte; que cette couverte cuit à une température très-élevée, quoique cependant inférieure à celle du grand feu de Sèvres, peut-être égale à celle du grand feu des fours chinois; que la fusibilité du feldspath dans cette couverte est augmentée par la proportion de la chaux dont la quantité peut varier et dont nous avons déjà constaté la présence dans les couvertes des porcelaines de la Chine (page 372).

Les tentatives que nous avons faites jusqu'à ce jour pour obtenir cette couleur ont d'ailleurs confirmé les données qui précèdent. Nous en indiquons ici le résultat, bien qu'il y ait encore à déterminer les conditions pratiques de la cuisson des pièces recouvertes de la glaçure rouge par le protoxyde de cuivre.

Nous avons admis comme composition de la couverte :

Sable d'Aumont	38,00
Feldspath	50,00
Craie 12, pour chaux	6,00
Peroxyde de cuivre	6,00
	100,00

correspondant à :

Silice	76,05
Alumine et oxyde de fer	7,75
Chaux et magnésie	6,08
Potasse et soude	3,72
Oxyde de cuivre	6,00
	99,60

On est forcé dans ce dosage d'exagérer la proportion de l'oxyde de cuivre à cause de sa volatilité dans une atmosphère réductive. La composition que nous donnons est aussi plus dure que celle de la Chine; mais cette condition nous paraît indispensable pour éviter les tressaillures. On doit même, pour éviter plus facilement ce défaut, composer différemment la pâte en la rendant plus fusible, c'est-à-dire en rapprochant sa composition de celle des porcelaines de la Chine.

La pâte qui suit nous a donné de bons résultats :

Pâte de service définie	80
Feldspath pour couverte	20
	100

La pâte à service définie ne peut convenir pour des pièces à couverte rouge. Les conditions d'enfumage nécessaires pour développer la coloration du cuivre, pour l'amener et le maintenir à l'état de protoxyde, s'opposent au tirage du four et la pâte ordinaire ne cuit que difficilement. Si l'on cherche à la rendre transparente, on perd la couleur rouge, et par l'excès de feu, la couverte même durcie, comme celle que nous avons donnée plus haut, coule et se déplace.

Nous avons obtenu, en rétrécissant simplement la cheminée d'un petit four, des pièces rouges faites avec la pâte attendrie; la couverte ne tressaille pas, ce qui est très-rare, même sur des pièces de la fabrication chinoise. Nous avons déposé, dans les collections du Musée céramique, divers échantillons à l'appui de ces essais. Sur l'un d'eux on a dis-

posé en or une frise cuite au moufle et brunie. Nous ne connaissons aucune pièce de la Chine qui ait reçu sur le rouge ou de l'or ou toute autre couleur.

Enfin, des échantillons de porcelaine rouge au grand feu, faits à Sèvres, reglacés avec du verre bleu de cobalt, ont donné des tons violacés et bleus tout à fait analogues à ceux que présentent les vases flammés des Chinois.

Nous avons obtenu, dans nos premiers essais, des résultats bizarres, dont nous n'avons pas retrouvé d'exemples, même dans les porcelaines de la Chine.

Lorsque la pièce n'est pas suffisamment cuite, elle sort du feu couverte de tressaillures. Si l'atmosphère n'a pas présenté la composition qui maintient le cuivre à l'état de protoxyde, la couverte est chargée de bouillons, de cloques qui donnent à la surface un aspect rugueux. Dans l'un et l'autre cas, vient-on à repasser ces pièces au four à porcelaine, si la chaleur est amenée jusqu'au degré convenable, on obtient des colorations très-originales, agatisées, et c'est surtout avec les pièces tressaillées que l'effet est remarquable. Les tressaillures n'existent plus, mais elles sont rendues apparentes sur toute leur longueur par un trait décoloré provenant sans doute de l'action de l'air sur les deux lèvres de la fente. Nous avons déposé, dans les collections du Musée de Sèvres, quelques tasses présentant des résultats très-curieux obtenus simplement par le repassage au four de pièces tressaillées ou cloquées et bouillonnées. C'est sans doute à ces sortes de pièces ou à des pièces analogues que les Chinois donnent le nom de *yao-pien,* qui veut dire faites par transmutation dans le fourneau, changées dans le four.

Il y a toujours, dans les arts industriels, à côté du point de vue scientifique le point de vue pratique. Nous nous sommes donc demandé si le procédé que nous avons choisi pour obtenir l'application de la couverte rouge est bien celui dont les Chinois ont pu faire usage. Toutes les pièces à

couverte rouge offrent, à quelques rares exceptions près, une forme allongée qui permet à la couverte de couler et de bien s'étendre. Toutes ces pièces laissent voir, dans les parties inférieures, des parties en biscuit que la couverte n'a pas mouillées et sur lesquelles la glaçure en coulant ne s'est pas répandue. Dans l'intérieur de ces vases on voit que l'émail n'a pas été mis uniformément, qu'il n'a pénétré que dans le haut, et qu'il s'est aggloméré dans les gorges en faisant des gouttes plus ou moins épaisses. L'examen matériel de ces pièces tendrait à faire admettre que la pièce de porcelaine, cuite en biscuit d'abord, est portée au rouge, puis plongée dans cet état dans un pot de verre coloré par l'oxyde de cuivre au minimum d'oxydation; la pièce est saisie par son pied et renversée, l'ouverture en bas, dans ce bain fondu qui ne pénètre que de quelques centimètres dans l'intérieur du vase. La glaçure s'étend ensuite en coulant sur elle-même lorsqu'on retourne la pièce, formant des zones verticales que tous ces vases présentent et se répandant, mais capricieusement, sur les parties inférieures qu'il n'était pas possible d'immerger. Cette opinion a été partagée par M. le duc de Luynes; elle est loin d'être inadmissible. Il n'y a pas de raison pour la rejeter, car on peut admettre que les Chinois, qui sont éminemment patients et industrieux, peuvent très-bien surmonter les difficultés inhérentes au maniement des pièces dans l'état qu'elles doivent présenter au moment de l'immersion. Nous trouvons dans les obstacles qu'il faut vaincre pour le coulage des glaces, des pratiques présentant quelque analogie avec celles que les Chinois ont employées, et l'habileté, la facilité remarquables avec lesquelles nos verriers exécutent leurs coulées, nous portent à regarder comme probable, ou tout au moins comme possible, l'immersion de la pièce cuite et incandescente dans un bain liquide de verre en fusion.

Nous avions principalement pour but, dans nos recherches, de reproduire le rouge au grand feu sans trop nous

éloigner des pratiques en usage dans la fabrication européenne. Nous n'avons pas cru devoir chercher des dispositions qui eussent été trop coûteuses pour de simples expériences préliminaires. Nous espérons cependant bientôt les reprendre en nous plaçant dans les conditions nouvelles que nous venons d'indiquer.

Les résultats qui précèdent prouvent, d'une manière positive, que c'est bien l'oxyde de cuivre qui donne la couleur rouge aux fonds rouges chinois au grand feu. Au surplus, on savait déjà, par les expériences de M. Berthier (*Essais par la voie sèche*, t. I, p. 449), que l'oxyde de cuivre peut donner avec la silice et l'alumine, même à la température du grand feu des fours à porcelaine, une coloration rouge. Nous ne croyons pas, toutefois, que l'action de la chaleur et de la silice soient suffisantes pour ramener le bioxyde de cuivre au minimum d'oxydation. La composition de l'atmosphère des fours à porcelaine est si variable, qu'on ne peut admettre, sans autre garantie, que les gaz n'aient été réducteurs dans les expériences que M. Berthier a faites à Sèvres même. Au surplus, il est indispensable, dans l'étude de l'action de la silice sur les oxydes à haute température, de tenir compte de l'influence des masses. La silice peut, en effet, agir par réduction sur les oxydes de fer et de cuivre quand elle est en grande proportion par rapport à ces oxydes, et rester complétement inerte si la quantité des oxydes devient quelque peu considérable.

Les livres chinois font connaître que le cuivre est la base de la couleur rouge au grand feu, et si, dans sa première lettre, le P. d'Entrecolles confond ce rouge avec le rouge par la couperose, dans sa seconde lettre il revient sur cette erreur avec les termes les plus précis. Il appelle cette couleur *yeou-li-hum* (1), et il dit qu'on la prépare en mêlant de l'huile pé-yeou à de la grenaille de cuivre rouge.

(1) Il est bien évident que *hum* est ici pour *hong* comme l'écrivent M. Stanislas Julien et le P. Ly.

L'ouvrage chinois, ayant pour titre *Thien-kong-khaï-we*, cité page 354, dit qu'il entre dans la composition de cette couleur des matières nommées *tse-ing-chi* et *ma-nao*. Nous n'avons aucune donnée sur la nature de ces substances, que personne encore n'a fait parvenir en Europe.

2°. *Céladon.*

On donne en France le nom de *céladon* à ces couleurs légères qu'on rencontre souvent sur les porcelaines chinoises.

Ce sont des tons d'un vert clair, tantôt tirant sur le bleuâtre, tantôt sur le grisâtre, mais dans tous les cas s'harmonisant fort agréablement avec les ornements en relief qui décorent les pièces. Quelques variétés passent au roux verdâtre clair, ou même au roux brun clair; elles se rapprochent dans ces derniers cas du fond qu'on appelle laque de Chine. Ce dernier ton est seulement plus intense.

Nous ne savons pas comment on les désigne en Chine; cependant nous pouvons croire que c'est à quelques-uns d'entre eux qu'on applique le nom de *tong-tsing-yeou*, c'est-à-dire bleu de l'Orient.

La vogue, justement méritée d'ailleurs, dont ces couleurs ont joui pendant longtemps et dont elles jouissent encore actuellement, ont attiré sur elles l'attention des fabricants français qui ont fait leurs efforts pour les imiter. MM. Discry et Talmours ont fait, par immersion, avec une petite addition d'oxyde de chrome dans la couverte de leur porcelaine dure, des fonds gris céladon qui se rapprochent beaucoup des couleurs chinoises. On fait, depuis 1848, à la Manufacture de Sèvres des porcelaines très-riches sur lesquelles des reliefs très-habilement modelés se détachent très-harmonieusement, et qui imitent parfaitement les porcelaines du Céleste Empire. C'est encore avec une addition d'oxyde de chrome qu'on obtient cette imitation en colorant non plus la couverte, mais la pâte elle-même.

Jusqu'à ce jour on ignorait complétement à quelle matière colorante était due la coloration propre aux porcelaines céladon; et comme nous avons vu, dans le Mémoire qui précède, que l'oxyde de chrome est inconnu des Chinois, au moins comme matière colorante vitrifiable, il nous a paru de quelque intérêt de vérifier si, dans le cas qui nous occupe, le chrome est en effet la matière utile.

Nous avons donc réuni, pour faire au moins l'analyse qualitative de la glaçure, un assez grand nombre de fragments de porcelaines de la Chine recouvertes de ce fond.

Nous avons constaté de la sorte des différences importantes entre tous les fonds que nous avons examinés; les uns étaient colorés par de l'oxyde de cuivre à l'état de bioxyde, les autres par de l'oxyde de fer. Enfin dans un échantillon, mais dans un seul, nous avons trouvé de l'oxyde de fer avec des traces d'oxyde de chrome.

Ces résultats permettent d'expliquer et les nuances diverses présentées par les couleurs désignées sous un même nom, et certaines circonstances qui accompagnent l'apparition de telle ou telle nuance.

Céladon de cuivre. — Nous avons vu plus haut quelles étaient les circonstances dans lesquelles l'oxyde de cuivre donne du rouge. Une atmosphère réductrice est nécessaire pour maintenir au minimum d'oxydation la matière colorante. Dans une atmosphère oxydante, au contraire, ou toute coloration disparaît si la volatilisation du métal a été possible, ou bien la coloration est verdâtre si la matière colorante a pu rester en quantité notable. Dans cette hypothèse, quelques échantillons de céladon, nous ne disons pas tous, seraient des rouges manqués ou des verts de cuivre assez pauvres en coloration. C'est dans cette classe de céladon qu'il convient de placer tous ces vases, tous ces tabourets ou bancs pour jardins, ces balustrades, etc., que les Chinois exécutent en grès cérame.

Nous indiquerons, à l'appui de ce que nous avançons,

plusieurs exemples de coloration céladon que nous avons obtenus dans nos recherches expérimentales sur la reproduction du rouge de cuivre. Nous citerons encore le fait très-remarquable d'un fragment de porcelaine vert d'eau, ou céladon grisâtre qui laissait parfaitement apercevoir dans la cassure une couche rouge opaque, analogue à la cire à cacheter, en contact immédiat avec la pâte. L'influence d'une atmosphère oxydante s'était fait sentir seulement à la surface, qui de rouge était devenue verdâtre.

Céladon de fer. — Nous avons pu détacher quelques gouttelettes d'une couverte céladon dans laquelle il n'y avait que de l'oxyde de fer sans oxyde de chrome et sans oxyde de cuivre. La teinte était très-fine, légèrement verdâtre. Nous avons trouvé dans cette couverte :

Silice	72,00
Alumine	6,00
Oxyde de fer	2,50
Chaux	10,40
Alcalis	9,10
	100,00

Cette composition présente une assez grande analogie avec celle de certains verres à pivette, qui ont de même une légère coloration verdâtre d'aigue-marine. Ce serait principalement à cette variété de couverte colorée qu'il conviendrait d'appliquer le mot chinois de *tong-tsing-yeou;* la prescription donnée par M. Stanislas Julien, dans sa traduction du manuscrit chinois, serait exacte; on recommande pour faire cette couleur de prendre du *yeou-hoe* et du *tse-kin-chi*, c'est-à-dire du feldspath, de la chaux et une terre ferrugineuse.

Il est très-vraisemblable d'admettre que la coloration qui se développe dans ce mélange est particulière au silicate de chaux et de fer, et que la nuance bleuâtre se développe sous l'influence de l'atmosphère réductrice, en mainte-

nant le fer au minimum d'oxydation. Un fait nous a frappés dans l'examen que nous avons fait des céladons clairs qui ne renferment ni cuivre ni chrome : c'est qu'il n'est pas rare de voir sur la même pièce le fond céladon associé par places à des touches de rouge par le cuivre, et comme les taches rouges sont disposées à propos ou sur des draperies ou sur des accessoires, il n'est pas à penser que ce soit le hasard qui les a fait apparaître, et qu'elles résultent d'une réduction partielle et capricieuse. Dans cette circonstance, le fond rouge et le fond céladon s'accommodent donc parfaitement du même feu et se développent également dans les mêmes conditions, et c'est aussi le cas de rappeler ce que nous disions tout à l'heure, que la silice en très-grande proportion peut ramener et maintenir au minimum d'oxydation les oxydes de fer et de cuivre, lorsque ces principes ne lui sont présentés que sous des quantités très-faibles.

Qu'arriverait-il si la composition qui nous occupe cuisait dans une atmosphère oxydante? La teinte passerait au roux, et s'il y a plus d'oxyde de fer que n'en a donné l'analyse précédente, on doit obtenir un ton chaud à peine verdâtre. On retrouve toutes ces nuances dans les produits chinois, et si même l'oxyde de fer est en proportion un peu forte, on peut passer des céladons au brun laque dans une atmosphère oxydante, au vert-olive ou vert-bouteille dans une atmosphère réductive.

Céladon de chrome. — Un seul échantillon de céladon nous a paru contenir de l'oxyde de chrome; et comme il y avait du fer, nous supposons que la pegmatite ou le pétrosilex employés comme fondant, pouvaient contenir quelques particules accidentelles de fer chromé. On a rencontré cette matière dans plusieurs roches, et dans ces derniers temps on a constaté la présence du chrome dans certains micas. Quoi qu'il en soit, nous regardons comme tout à fait exceptionnelle la coloration en vert par le chrome dans les couvertes chinoises.

Il nous paraît résulter des faits qui précèdent, que la fabrication de la Chine doit beaucoup au hasard; une même couverte conduit à des résultats différents dans des circonstances variées, et d'ailleurs des essais empiriques ont pu seuls faire découvrir la plupart des fonds que nous cherchons à imiter.

3°. *Brun vert-olive.*

L'observation que nous venons de faire s'applique d'une manière complète aux couleurs que nous allons examiner maintenant, et qui sont formées simplement par le mélange de plus ou moins de terres ferrugineuses manganésiennes ou cobaltifères à de la couverte blanche toute préparée.

C'est probablement au brun vert-olive que les Chinois donnent le nom de *teou-se-yeou*. C'est évidemment une couverte colorée qui ne présente pas toujours le même ton, que la composition de l'atmosphère du four peut faire varier, et qui sera plus ou moins verdâtre ou plus ou moins noire, suivant la composition propre des matériaux employés à sa confection, et les proportions dans lesquelles ces mêmes éléments auront été mélangés. En raison de ces circonstances, on peut classer dans le même groupe tous les fonds décrits dans l'ouvrage *Thien-kong-khaï-we*, dont on doit la traduction à M. Stanislas Julien, le savant orientaliste, et qui sont inscrits sous les noms de *long-t'siouen-yeou* et de *lou-kiun-yeou*. Les résultats des analyses qui suivent sont complétement d'accord avec ce que nous avons pu comprendre dans les descriptions émanées du pays même de la Chine.

Nous avons trouvé dans ces couleurs, comme matières colorantes, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde de cobalt, mais mélangés dans des proportions variables, suivant la nuance de la couverte que nous examinions. Ces résultats sont conformes aux notions qu'on trouve dans les ouvrages chinois.

En effet, *Thang-ing*, dans l'ouvrage cité plus haut, dit qu'on prend, pour composer ces fonds, du *tchun-pé-yeou*, c'est-à-dire de la couverte blanche ordinaire que nous avons dit être un mélange de cendres et de pétrosilex, et des proportions variables, suivant la teinte qu'on désire obtenir, de tse-kin-chi et de thsing-hoa-liao.

Le mot *kiun*, qui figure dans le nom Lou-kiun-yeou, paraît désigner la localité de laquelle proviennent les minerais de manganèse cobaltifère. Ceux que nous avons décrits dans la deuxième partie de ce Mémoire provenaient de Yunnan. Dans sa description de l'histoire de la fabrication de la porcelaine en Chine, Thang-ing se sert des mots *kin-kiun*, *sin-kiun* et *hoa-kiun*, pour dénommer la matière que nous avons fait connaître, comme oxyde de manganèse cobaltifère, sous le nom de thsing-hao-liao.

Le tse-kin-chi, d'après l'usage qu'on en fait pour obtenir la couleur nommée laque, doit être une terre ocreuse. Nous allons revenir sur sa composition probable.

4°. *Laque.*

Nous n'avons pas d'incertitude ici sur le nom véritable donné en Chine au brun laque. C'est ce qu'on nomme *tse-kin-yeou*, que M. Stanislas Julien traduit par couverte couleur d'or bruni. C'est le fond laque des fabricants de Paris. La description du P. d'Entrecolles, relative à ces fonds, est d'une exactitude parfaite : il indique très-bien comment on exécute, sur ces fonds, les *réserves* qui permettent d'obtenir des cartels à dessins bleus, etc. Le procédé même, à l'aide duquel on prépare cette couleur, est tellement précis, que nous ne saurions conserver le moindre doute sur la synonymie du mot *tse-kin-chi*, qui désigne la substance origine de la couleur. Ce nom s'applique évidemment à une terre ferrugineuse, et bien que nous n'ayons pu l'examiner isolément, faute de matière, il est facile de la reconnaître à ses caractères physiques. Nous avons déjà dit

que toutes les colorations dans lesquelles elle intervient, même en très-petites quantités, s'expliquent aisément en acceptant la composition que nous lui attribuons.

Le fond laque de la Chine présente, comme les couleurs que nous avons étudiées précédemment, des variations dans les nuances qui lui sont propres : tantôt il est clair, tantôt il est foncé, souvent il est bronzé. Ces différences tiennent évidemment aux proportions du *tse-kin-chi* qui entrent dans la composition du fond et beaucoup encore aux influences des gaz qui l'enveloppent pendant la cuisson. Une atmosphère oxydante paraît convenir pour donner de la chaleur à la nuance de cette couverte.

On sait qu'en France on a parfaitement imité cette couleur en ajoutant à la couverte blanche ordinaire beaucoup d'oxyde de fer. M. Brongniart indique, comme donnant de bons résultats, la composition suivante :

Couverte.....	75,00
Oxyde de fer.....	25,00
	100,00

On fait fondre et on applique sur la porcelaine déjà cuite en couverte. Nous ferons remarquer que sur les porcelaines de la Chine, c'est une couverte colorée dans la masse et non pas une couleur appliquée sur la poterie déjà cuite.

5°. *Bleus.*

Nous avons fait connaître, dans le Mémoire précédent, la matière cobaltifère qui fournit aux Chinois leur couleur bleue sous couverte ; nous avons, à l'occasion de l'examen de cette substance, qui est un minerai de manganèse cobaltifère, fait connaître l'usage qu'on en fait en Chine pour obtenir ces colorations sous couvertes si répandues chez les peuples orientaux. Nous n'aurons donc, pour terminer ce que nous avons à dire des couvertes colorées, qu'à démontrer, dans les couvertes bleues, la présence simultanée de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de manganèse.

C'est en effet le minerai de manganèse, provenant de *Yun-nan* et de *Sin-kiun*, qui sert à colorer les couvertes des porcelaines bleues. Suivant la proportion qu'on en ajoute au mélange de yeou-ko et de yeou-hoe, on obtient des bleus pâles ou foncés, et, suivant la richesse en cobalt du minerai dont on fait usage, on a des bleus plus ou moins violacés.

Bleu pâle. — D'après Thang-ing, dans l'ouvrage *Thien-kong-kaï-we*, les Chinois nomment cette couleur *yao-thsing-yeou*; d'après le même auteur, on l'obtiendrait en mélangeant du pétrosilex, de la chaux et la matière particulière nommée *chi-tsen-thsing*. Nous devons admettre que cette dernière substance est cobaltifère, et si c'est une faute d'impression qui a fait dire dans la lettre du P. d'Entrecolles tsiu pour tsen, ce serait un verre bleu déjà fondu.

Nous avons trouvé dans une couverte déjà cuite, colorée en bleu pâle, environ :

Silice	68,07
Alumine	5,28
Oxyde de cobalt	2,03
Oxyde de manganèse	4,52
Chaux	10,01
Magnésie	traces.
Alcalis	10,09
Oxyde de fer	traces.
	100,00

Nous avons encore constaté, dans un autre échantillon, de l'oxyde de cobalt sans oxyde de manganèse, ce qui porterait à croire que le bleu ne provient pas exclusivement du thsing-hoa-liao ; il y avait un peu d'oxyde de plomb.

Bleu foncé. — On le nomme *tsi-thsing-yeou;* il nous a paru complétement inutile d'en faire l'analyse. Nous avons néanmoins voulu vérifier si la présence de la chaux dans les couvertes de porcelaines blanches ou colorées est aussi générale que nous l'avons admis.

Une attaque sur de la couverte provenant d'une goutte bleu

foncé réunie dans la gorge d'un vase, a mis hors de doute, dans ce cas encore, l'existence d'une forte proportion de chaux. On a fait naître, dans la liqueur débarrassée de la silice et des substances précipitables par l'ammoniaque, un fort dépôt d'oxalate de chaux.

Bleu violet. — Cette couverte colorée s'obtient par l'addition du minerai de manganèse cobaltifère à la couverte blanche : c'est probablement cette nuance que le Chinois Thang-ing désigne sous le nom de *tse-se-yeou*. Il entre dans sa composition du sy-chy-mo, c'est-à-dire de la poudre de silex, et du chi-tsen-thsing : cependant la synonymie de cette couleur ne nous paraît pas pouvoir être garantie à cause de l'incertitude qui reste encore sur la véritable nature du chi-tsen-thsing.

Toutefois nous croyons qu'il entre du manganèse dans la coloration de cette couverte, car sur certaines pièces à fond bleu, dans les parties déclives, comme aux cols renversés, par exemple, où la couverte est moins épaisse, la couleur est plutôt violette que bleue.

6°. *Noirs.*

Lorsqu'on examine attentivement la manière dont les noirs ont été obtenus sur porcelaine de Chine, on voit que tous ne sont pas faits par la même méthode. Dans quelques cas le noir est le résultat d'une épaisseur considérable d'une couverte colorée dans la masse; dans d'autres, c'est par la superposition de plusieurs couleurs de tons différents que la teinte a pris une intensité qui la fait paraître noire.

On désigne, en Chine, sous les noms de *ou-mien* et *ou-kin*, les noirs appliqués au grand feu sur la porcelaine. Dans sa première lettre, le P. d'Entrecolles dit que la porcelaine noire a aussi son prix et sa beauté, qu'on la nomme *ou-mien*, qu'elle est plombée et que l'or lui donne un nouveau agrément. On l'obtient en mêlant trois parties d'azur, c'est-à-dire de thsing-hoa-liao, avec sept parties de couverte ordinaire qu'il nomme *pé-yeou*; les essais apprennent au jus

quel doit être le mélange, selon la nuance plus ou moins foncée qu'on désire obtenir. Il est évident pour nous, d'après ce que nous venons de dire, que ce noir tient à la fois du bleu qu'on nomme *tse-se-yeou*, ou *tsi-thsing-yeou*, et de la couleur vert-olive que nous avons appelée *long-t'siouen-yeou*. Il n'est pas nécessaire alors de choisir du thsing-hoa-liao de la meilleure qualité. Dans sa seconde lettre, le P. d'Entrecolles revient sur cette préparation; il donne le dosage du noir qu'il appelle ou-kin, et dans la composition duquel entre, indépendamment des éléments cités ci-dessus, du tse-kin, espèce de terre commune jaunâtre, qui donne seule, avec le yeou-ko, les cendres de fougères et la chaux, la couverte tse-kin-yeou, c'est-à-dire couleur d'or bruni, couleur de bronze ou couleur de feuille-morte. Ces descriptions jettent de la lumière sur les aperçus que nous avons déjà présentés, et confirment ce que nous avons dit.

Nous avons essayé quelques échantillons de noir obtenu par coloration dans la masse; nous y avons trouvé du fer, du manganèse, du cobalt, de la chaux, de l'alumine, de la silice et des alcalis, conformément aux indications transmises par le P. d'Entrecolles. Ces résultats sont également d'accord avec les notions qu'on pourrait extraire de la traduction du livre chinois de Thang-ing.

Couleurs mixtes.

1°. *Noirs.*

En regardant de près les colorations noires que nous offrent les porcelaines de la Chine, on distingue encore clairement que le noir est souvent produit par la superposition de la couverte bronze tse-kin-yeou sur du bleu chin-lan appliquée, soit uniformément comme un fond, soit par places sous forme de linéaments pour former dessin; il est donné quelquefois aussi, par le système inverse, c'est-à-dire par l'application d'une couche de tse-se-yeou sur la porcelaine mise en couverte tse-kin-yeou.

Par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, on peut faire

apparaître des dessins noirs se détachant sur un fond d'une autre couleur. Dans le cas de la superposition du tse-kin sur le bleu, on remarque généralement quelques parties comme métallisées : dans ce cas, le noir se détache sur un fond bronze ou écaille, bronze s'il y a beaucoup de tse-kin-chi dans la couverte, écaille si l'on a fait addition à la couverte ordinaire d'un peu de tse-kin-chi et de moins encore de thsing-hoa-liao. Le dernier procédé doit donc être préféré pour obtenir un fond noir bien pur.

2°. *Fonds divers tachetés.*

Le Musée céramique de Sèvres possède un vase d'une teinte noire criblée de taches jaunes. Le principe de cette coloration, dont l'effet paraît rappeler celui qu'on obtient par les fonds *soufflés*, nous a paru le résultat d'un tour de main particulier, dans lequel l'élément chimique n'entre pour rien; le fond nous a semblé le brun vert-olive, long-t'siouen yeou, très-chargé de matières colorantes, appliqué sur des porcelaines à surfaces rugueuses et criblées de grains formant peau de chagrin; la couleur amassée dans les creux forme le noir, le jaune étant donné par la couleur mise sous une faible épaisseur sur les aspérités. Ce résultat serait analogue à ce que donnent les émaux ombrants.

3°. *Rouges et bleus soufflés.*

Quant aux pièces soufflées, nous n'avons rien à dire de leur composition. Le P. d'Entrecolles décrit la manière de faire le rouge et le bleu soufflés; le rouge qu'il nomme *tchouï-hong* est, dit-il, beaucoup plus difficile à faire réussir que le bleu. Les observations que nous avons présentées sur le tse-hong-yeou confirment ce fait.

Nous terminerons ici l'examen que nous nous étions proposé de faire des porcelaines chinoises. Il est évident qu'il y a dans la fabrication du Céleste Empire et dans celle du Japon bien des procédés qui permettent d'établir des produits intéressants, originaux et très-recherchés dont nous

n'avons rien dit. Ces procédés ne présentent que des modifications matérielles aux procédés plus généralement mis en usage; ces modifications étant principalement du ressort de la technologie, nous n'avons pas cru devoir nous y arrêter. Nous ne devions pas perdre de vue que notre travail avait pour but spécial de faire connaître la nature chimique des matériaux employés par les Chinois, tant dans la fabrication que dans la décoration de leurs porcelaines. Nous avons déjà dit combien nous regrettions de n'avoir pu, faute de matières convenablement choisies, réunir pour les couvertes colorées des notions aussi certaines que celles que nous avons présentées au sujet des couleurs de moufle.

Quoi qu'il en soit, nous souhaitons bien vivement que la fabrication européenne, s'inspirant des belles poteries que les Chinois nous ont léguées, fasse encore de nouveaux progrès, et que les colorations au grand feu soient étudiées au point de vue de l'industrie. Déjà MM. Discry et Talmours, à Paris, MM. Fouques et Arnoux, à Toulouse, M. Halot, à Limoges, ont présenté des résultats satisfaisants. Mais nous croyons qu'on peut arriver à plus de variété. Si l'on peut cuire à volonté, comme nous le croyons possible, dans des atmosphères oxydantes, dans des atmosphères réductrices ou même dans des atmosphères neutres, on triplera par cela seul les ressources que les silicates métalliques colorés doivent offrir à la décoration. Et si la température à laquelle on cuit aujourd'hui les porcelaines européennes était trop élevée, les analyses que ce travail renferme prouveraient la possibilité d'augmenter la fusibilité de la pâte et celle des glaçures par une addition de chaux. Enfin, les connaissances que nous possédons en chimie et qui nous donnent, sur les Chinois, une si grande supériorité, permettent d'espérer qu'on trouvera bientôt, dans l'emploi d'une foule de composés nouveaux, des éléments assez puissants pour régénérer la porcelaine dure européenne.

DEUXIÈME DIVISION.

RAPPORTS SUR L'INDUSTRIE CÉRAMIQUE.

I.

Rapport fait au nom de la Commission française du Jury international pour l'Exposition de Londres en 1851.

(En commun avec M. Salvétat.)

Introduction.

Les produits des arts céramiques, considérés dans toute l'étendue de leurs applications, peuvent être classés au rang des plus variés et des plus importants.

Des considérations historiques d'une puissante valeur les rattachent à l'étude de l'histoire des peuples, à celle des diverses phases de la civilisation, à celle enfin des progrès des arts.

Leur emploi fréquent dans les usages de la vie, soit comme objets d'ornementation, soit comme ustensiles de ménage, en rend la fabrication d'un intérêt général.

Enfin, presque toutes les industries ont avec la Céramique des rapports plus ou moins directs; celles qui ont, dans ce siècle, contribué pour la plus forte part aux progrès des arts, des sciences et de l'industrie, lui doivent beaucoup de leurs développements. L'architecte, le chimiste manufacturier, l'agriculteur, le métallurgiste, le verrier, empruntent à l'art céramique de nombreux matériaux : briques, tuyaux de conduite, appareils pyrotechniques, tuyaux de drainage, briques réfractaires, pots de verreries, etc., etc.

Par une réciprocité toute naturelle, l'art céramique se développe et prospère, à son tour, sous l'influence des progrès réalisés par le mécanicien, le chimiste, le physicien. C'est en effet par des emprunts fréquents à la mécanique, à la physique, aux beaux-arts enfin, que le potier de terre réalise les conditions essentielles de fabrication rapide, économique et régulière qui peuvent lui assurer un bénéfice convenable; c'est par l'application des beaux-arts à l'industrie qu'il obtient des formes commodes, élégantes et appropriées aux usages que le consommateur, de plus en plus éclairé, recherche et réclame.

APERÇU GÉNÉRAL SUR L'ART CÉRAMIQUE.

L'origine de l'industrie qui nous occupe n'a pas eu, comme celle du verre, les honneurs de la fable. Cependant elle se perd dans la nuit des temps; elle remonte à la plus haute antiquité, et, comme l'a dit M. Alex. Brongniart, dont l'autorité puissante eût éclairé si vivement la Commission française, il est probable que c'est, après l'art de fabriquer des armes pour se défendre et quelques tissus grossiers pour se vêtir, celui que les hommes cultivèrent le premier : on peut s'en convaincre par la nature même des produits qui sont parvenus jusqu'à nous.

Placés sur les bords des grands fleuves, les premières sociétés trouvaient, en effet, dans le limon déposé par les eaux une matière ductile, facile à travailler, conservant une forme convenable pour contenir les graines, et ayant assez de solidité pour être transportée même à quelque distance.

A cette période primitive appartiennent des poteries déjà remarquables par la forme et l'ornementation, fabriquées sur divers points de la terre, échappées pour la plupart aux ravages du temps par suite de leur destination qui les faisait enfouir avec la dépouille de ceux qui les avaient possédées.

Un premier progrès fut réalisé lorsqu'on découvrit qu'en soumettant à l'action du feu les vases de terre, on leur enlevait, avec leur fragilité, l'inconvénient de se délayer dans l'eau. Il est facile de se convaincre, par les documents historiques que nous possédons, que les pâtes argileuses non cuites ont précédé presque partout celles qui doivent à la cuisson leur plus grande résistance. Il faut rapporter à cette période toute la plastique des anciens et les poteries, si remarquables au point de vue de la forme, du dessin et de la fabrication, attribuées à l'art italo-grec ou romain, et qui témoignent d'une manière irrécusable de la civilisation la plus avancée.

Mais les vases qui ne sont pas cuits à une haute température, ou qui ne doivent pas à une composition convenable la propriété d'être imperméables, restent poreux et absorbants. Un grand et nouveau progrès a donc encore été réalisé le jour où l'on a su recouvrir cette terre poreuse d'une couche vitreuse imperméable, d'une *glaçure*. C'est alors, et seulement alors, que la poterie a présenté les deux éléments caractéristiques de la poterie moderne, le corps du vase ou la *pâte*, et la *glaçure*, c'est-à-dire le vernis, l'émail ou la couverte.

C'est en perfectionnant les pâtes et les glaçures qu'on a développé les progrès que cette industrie présente aujourd'hui.

Les premières glaçures qui furent employées, paraissent être les glaçures silico-alcalines ; on en a remarqué l'application sur certaines poteries italo-grecques, romaines, sur quelques poteries anciennes arabes, persanes, américaines. Le vernis des poteries italo-grecques, si remarquable par l'époque de son apparition, par l'usage qu'on en fit, et enfin par la perte des procédés en usage pour l'obtenir, ce vernis qui avait si vivement excité la curiosité de Chaptal, devait être étudié plus tard par MM. de Luynes et Brongniart avec toute l'autorité qui s'attache à leur nom.

Le vernis de plomb ne fut découvert que longtemps après, mais il prit alors le caractère d'une grande fabrication ; quelques spécimens rares de pièces vernissées apparurent bien çà et là, dans les fabrications anciennes, romaine, arabe, anglaise du moyen âge, sans qu'on puisse dire à quelle époque il faut les rapporter ; mais le premier fait historique qui soit authentique est la découverte des procédés pour vernir au plomb, trouvés par un potier de Schelestadt vers 1283 ; depuis cette date, le vernis plombeux s'est enraciné dans la fabrication des poteries communes contrairement aux sages principes d'hygiène ; il résistera malheureusement longtemps encore aux tentatives faites pour le remplacer.

On ne connaissait alors que des argiles donnant au feu des pâtes plus ou moins colorées ; les vernis plombeux, étant transparents, ne permettaient pas d'en dissimuler la couleur. L'introduction de l'oxyde d'étain dans la glaçure la rendit blanche, opaque, et donna toute facilité pour cacher, sous une couche plus ou moins épaisse d'un véritable *émail,* la couleur généralement rougeâtre de l'argile cuite. C'est aux Arabes et aux Maures d'Espagne qu'il paraît juste de reporter l'honneur de cette découverte et de ce dernier perfectionnement. Bientôt la faïence émaillée se répandit en Italie, et cette fabrication jeta le plus vif éclat pendant toute la durée du xve et du xvie siècle : tous les amateurs des poteries d'art connaissent les bas-reliefs émaillés de Lucca della Robbia et les belles faïences de Pesaro, d'Urbino, etc., fabriquées dans le xvie siècle ; et, si ces belles poteries occupent, dans toutes les collections, un rang des plus honorables, c'est qu'elles joignent au mérite d'une fabrication soignée celui d'un art remarquablement développé.

A peu près à la même époque, la faïence émaillée s'étendait en Allemagne, à Nuremberg, qui devint célèbre ; et, en France, un homme illustre à bien des titres, Ber-

nard Palissy, créait, par les seules ressources de son génie, des poteries émaillées d'un genre tout nouveau, puis des faïences bien voisines par leur qualité des véritables *terres de pipe*. Mais les travaux de Bernard de Palissy ne semblent pas avoir été pour la France l'origine des faïences émaillées. Peu de temps après lui, à la fin du XVIe siècle, des ouvriers italiens vinrent fonder la fabrique des faïences de Nevers, à l'imitation des *majolica*. Nevers et Rouen, bientôt après, eurent des fabriques florissantes jusque vers la fin du XVIIIe siècle.

Lorsque les porcelaines de la Chine et du Japon, fabriquées dans ces contrées depuis bien des siècles, furent importées en Europe, d'abord par les Portugais, puis par les Hollandais, l'industrie des poteries d'art en reçut une rude atteinte.

Les porcelaines furent préférées pour la décoration des appartements aux plus belles poteries émaillées de Nevers ou d'Italie ; à mesure que la porcelaine devenait plus commune et moins chère, la *faïence*, abandonnée par les riches, ne trouva plus que des consommateurs trop pauvres ou trop indifférents aux œuvres d'art pour que la fabrication pût se maintenir à la hauteur qu'elle avait atteinte pendant le XVIe siècle. Bien déchue maintenant de son antique splendeur, elle lutte à peine aujourd'hui contre les *faïences fines*, qui lui enlèvent la consommation populaire, comme la porcelaine autrefois l'a privée de la clientèle opulente : on peut prédire sa ruine complète avant la fin de ce siècle.

L'importation de la porcelaine de la Chine et du Japon ne fut pas la seule cause de l'abaissement de la faïence émaillée ; l'émulation qu'excita dans toute l'Europe la vue de ces admirables produits de l'Orient conduisit à la découverte de deux poteries nouvelles : l'une à pâte très-dense, à glaçure résistante, analogue dès lors à la porcelaine de la Chine, c'est la *porcelaine dure ;* l'autre, bien différente par sa nature et son mode de fabrication, ayant

une glaçure plombifère facilement rayable : on la nomme par opposition *porcelaine tendre*.

Le caractère distinctif de la porcelaine résulte, comme on sait, de la blancheur, de la transparence de sa couverte et de la translucidité de sa pâte. Cette dernière propriété tient au commencement de vitrification que cette poterie subit; on peut l'obtenir par plusieurs procédés différents. La blancheur résulte de l'absence de tout principe colorant.

On trouve, dans certaines contrées, des gîtes d'une argile blanche qui contient une petite quantité de matières alcalines, c'est le *kaolin*. Par le mélange de cette terre avec certaines roches fusibles à de hautes températures et qu'on rencontre généralement dans les mêmes endroits que le kaolin, on prépare des pâtes qui ont une plasticité suffisante pour le façonnage, et qui présentent cette propriété remarquable de donner des produits translucides par la cuisson, tout en conservant leur blancheur.

La couverte qu'on applique sur ces porcelaines cuit avec elles à une haute température ; elle est formée de matières terreuses et alcalines, et, comme la température de sa fusion est très-élevée, elle est dure et très-résistante : de là le nom de porcelaine dure donné à cette espèce de poterie.

On sait que c'est en Saxe que Bottger obtint pour la première fois en Europe de la véritable porcelaine dure. Cette invention, qui date de 1709, se répandit de là dans toute l'Europe, malgré tous les efforts que fit l'électeur de Saxe pour en conserver le monopole. Les gîtes de kaolin de Saint-Yrieix ne furent découverts qu'en 1765; quelques années après, la fabrication de la porcelaine dure fut établie à Sèvres par Macquer, et ensuite en France dans plusieurs manufactures. Cette fabrication est aujourd'hui mise au nombre des principales industries de cette contrée.

Plusieurs années avant qu'on découvrît en Saxe le kaolin et le secret de la fabrication de la porcelaine dure,

c'est-à-dire avant 1709, on fabriquait en France une poterie dont la pâte était principalement formée par une *fritte*, sorte de matière vitreuse imparfaite préparée d'avance ; la couverte de cette porcelaine était plombeuse, fusible à une température peu élevée, facile à rayer par le couteau : c'est à cette espèce de porcelaine, connue sous le nom de porcelaine tendre, qu'il faut rapporter ces belles poteries dont la fabrication a jeté sur la manufacture de Sèvres, pendant la dernière moitié du XVIIIe siècle, un si vif éclat. Cette porcelaine, fort remarquable au point de vue de l'art, par les ressources qu'elle présente au décorateur, conserve peu d'importance sous le rapport industriel. La fabrication n'en est plus représentée dans l'Europe continentale que par deux établissements très-voisins l'un de l'autre, d'une origine commune, l'un établi près de Valenciennes, à Saint-Amand-les-Eaux ; l'autre, en Belgique, dans la manufacture de Tournay. Mais la décoration de cette poterie prend à Paris une extension considérable par la contrefaçon du *vieux Sèvres*, qui présente une valeur souvent fabuleuse. On reprend d'ailleurs la fabrication de cette porcelaine dans la manufacture impériale de Sèvres, et tout porte à croire qu'elle y sera bientôt amenée, sous l'habile direction du savant illustre qui est à la tête de cet établissement, dans l'état qui fit son ancienne splendeur.

Pendant que le continent s'occupait de la fabrication de la porcelaine dure, l'Angleterre perfectionnait celle des cailloutages (1). L'introduction du silex broyé dans les pâtes formées auparavant uniquement d'argile plastique, puis les travaux d'un potier célèbre, Wedgwood, auquel il n'a manqué pour devenir aussi populaire que B. Palissy que les vicissitudes et les misères de la vie, avaient amené déjà, vers la fin du XVIIIe siècle, la fabrication des caillou-

(1) Nous employons ici ce terme de préférence à celui de faïence fine, qui nous paraît impropre. Le mot de *faïence* nous semble devoir être réservé pour les poteries recouvertes d'une glaçure opaque et stannifère.

tages à un degré d'avancement fort remarquable. Wedgwood créait aussi, vers la même époque, ses grès fins aux contours imités de l'antique, aux sculptures pleines d'élégance dans la forme et de finesse dans l'exécution.

La fabrication de la porcelaine réalisait aussi de nouveaux progrès ; on découvrait le kaolin et les pegmatites altérées (*cornish-stone*) des Cornouailles. Spode commençait à se servir, vers 1800, des os calcinés, et l'emploi de ces diverses matières dans la composition des pâtes permettait d'obtenir des produits plus beaux et d'une fabrication plus économique que par le passé. Les grandes guerres de la Révolution n'avaient point arrêté l'essor industriel de l'Angleterre. Maîtresse des mers, elle avait vu ses débouchés s'accroître de tous ceux qu'elle avait enlevés au commerce des nations rivales.

A la paix générale (1816), l'Angleterre possédait une fabrication très-développée de cailloutages de bonnes qualités. En variant les compositions des pâtes et des vernis, Wedgwood et ses imitateurs avaient créé plusieurs sortes de poteries généralement d'un bon usage et bien supérieures, pour l'aspect et la solidité, aux terres de pipe et aux faïences émaillées qu'on fabriquait alors sur le continent : le prix peu élevé de ces produits, leur bonne fabrication, leurs formes commodes, leur aurait conquis tous les marchés de l'Europe, si les gouvernements n'avaient cru devoir protéger les industries indigènes par des tarifs de douanes ou même, comme en France, par une prohibition complète des produits anglais. La porcelaine était loin de suffire à la consommation, et le prix de cette poterie, au moins trois fois plus élevé à cette époque qu'il ne l'est aujourd'hui, en interdisait l'usage à la plus grande partie des consommateurs.

Si l'Exposition universelle avait eu lieu trente-cinq ans plus tôt, elle aurait permis de constater certainement en faveur de l'Angleterre, en dépit des efforts de toutes les

autres nations, une immense supériorité dans la fabrication des poteries à l'usage des classes moyennes.

Quant aux porcelaines tendres à pâte artificielle phosphatique, à glaçure plombifère, les seules fabriquées en Angleterre, elles étaient assurément inférieures, sous le rapport de la qualité, aux porcelaines dures à couverte feldspathique que les manufactures privées du continent fabriquaient en grand nombre, à l'instar des manufactures de Saxe et de Sèvres.

EXAMEN PARTICULIER DES OBJETS CÉRAMIQUES EXPOSÉS A LONDRES.

L'Exposition de Londres vient de mettre en présence l'industrie céramique anglaise et celle de toutes les contrées; nous devons le dire, il est peu d'industries qui aient été représentées au Palais de Cristal d'une manière plus satisfaisante que la Céramique.

Les potiers anglais ont répondu, empressés et résolus, à l'appel de la reine; ils ont fait d'immenses efforts pour montrer au monde entier qui se pressait à Hyde-Park, dans tout son éclat, avec toute son importance et toute sa beauté, cette fabrication de l'Angleterre, dont les produits se répandent aujourd'hui dans tout l'univers.

La France, éprouvée par de rudes épreuves, à peine remise des frayeurs du passé, inquiétée dans son présent, redoutant un avenir qui semblait chargé d'orages nouveaux, la France qui n'avait pas pris son heure, cependant n'a pas fait défaut. Les porcelaines de Sèvres, connues et enviées partout où la civilisation européenne a pu pénétrer, celles de Paris et de Limoges qu'on recherche sur tous les marchés du continent, les grès de Beauvais, les faïences de Rubelles, les boutons en pâte feldspathique de M. Bapterosse, en montrant ce que l'industrie céramique a, chez nous, de ressources et de vie, l'ont dignement représentée.

Les porcelaines de Saxe, de Berlin, de Munich, les

faïences et les grès de Mettlach, ont prouvé que, dans toute l'Allemagne, la fabrication des objets de terre cuite se développe et s'accroît.

L'Autriche avait envoyé des porcelaines de Vienne et des produits de quelques-unes des nombreuses fabriques de la Bohême.

Quelques grandes pièces de la manufacture impériale de Saint-Pétersbourg formaient le lot de la Russie.

La Belgique, le Portugal, le Danemark, la Toscane, la Turquie avaient envoyé des porcelaines.

Des poteries indiennes aux formes pures, aux décors élégants, représentaient la fabrication des pays orientaux.

Le consul anglais à Chang-Haï, par l'entremise du Ministère du Commerce, avait exposé, pour représenter la Chine, ce berceau de la porcelaine dure, une intéressante collection des matières premières employées à la fabrication des porcelaines de Chine, et l'assortiment, le plus complet que nous connaissions encore, des couleurs appliquées à la décoration de cette poterie. Plusieurs marchands de curiosités complétaient cette exposition par le dépôt de pièces peintes de dimension très-considérable.

On pouvait enfin voir avec intérêt les produits de l'industrie naissante de quelques colonies : la terre de Van-Diémen, la Côte d'Or, la Nouvelle-Zélande, etc.

Nous avons à représenter ici les résultats de l'examen comparatif que nous avons fait de ces divers produits ; il nous paraît préférable de les classer en raison de leur nature spéciale, plutôt que d'examiner en un seul article les industries de chacun des peuples exposants. Nous aurons, de la sorte, à nous occuper successivement :

1°. Des porcelaines dures et tendres ;

2°. Des cailloutages et des grès fins ;

3°. Des grès communs et des poteries grossières ;

4°. Des objets divers en pâte céramique.

Nous avons indiqué d'une manière générale les amélio-

rations successives qui ont fait avancer la fabrication des poteries ; nous avons tracé, mais à grands traits, les grandes étapes que les potiers ont dû parcourir depuis l'origine de leur art jusqu'à nos jours. Les produits exposés à Londres nous donneront l'occasion de mentionner les principales découvertes de détails qui ont permis de combiner les diverses espèces de mérite qui signalent la fabrication moderne, savoir : la simplicité des moyens pratiques, l'économie, la régularité des procédés techniques, enfin le goût et la grâce des formes et des dessins, l'éclat et le glacé des couleurs. La fin de ce Rapport résumera les observations plus générales auxquelles notre examen nous aura conduits.

Porcelaines.

L'Exposition nous a présenté trois espèces bien distinctes de porcelaines. La première, la plus importante de toutes, est incontestablement la porcelaine dure à couverte feldspathique; la porcelaine de Chine, toutes les porcelaines du continent, à l'exception de celles exposées par la fabrique de Saint-Amand-les-Eaux, appartiennent à cette espèce. La porcelaine de Saint-Amand représentait l'ancienne fabrication de la porcelaine tendre de France; les porcelaines anglaises à pâte de kaolin et de phosphate de chaux constituaient une troisième espèce intermédiaire entre les deux précédentes.

Porcelaine dure.

La fabrication de la porcelaine française a pris, depuis trente ans, un grand développement : une réduction des deux tiers au moins a eu lieu sur les prix de vente, et, pour ne citer qu'un exemple, il nous suffira de rappeler que la douzaine d'assiettes de choix, qui se vendait 24 francs en 1818, se donne aujourd'hui pour 6 à 7 francs; cet abaissement dans les prix de vente et les progrès de l'aisance générale ont augmenté considérablement la consommation de la porcelaine en France et à l'étranger. Plus de quarante fa-

briques présentent une production annuelle de plus de dix millions, à laquelle il faut ajouter deux à trois millions créés par la décoration de la porcelaine. Telle est actuellement en France la situation de cette industrie, l'une de celles qui soutiennent le mieux la concurrence étrangère sur les marchés neutres.

L'industrie de la porcelaine dure française était représentée à Londres d'abord par la Manufacture nationale de Sèvres, aujourd'hui redevenue impériale, entièrement entretenue par les fonds alloués par la liste civile, puis par MM. Alluaud aîné, Gorsas et Périer, Jouhanneaud et Dubois de Limoges, M. Honoré de Champroux, M. Gille et quelques habiles décorateurs de Paris. La Société des ouvriers porcelainiers de Limoges avait envoyé quelques-uns de ses produits. Le fils d'un ancien manufacturier de Paris, M. Nast, bien connu pour la beauté de sa fabrication, avait enfin adressé quelques-uns de ses anciens produits, remarquables par la perfection de leur exécution.

Manufacture de Sèvres. — Les produits de la Manufacture de Sèvres exposés à Londres ont obtenu, sans contredit, un véritable succès d'enthousiasme consacré par une grande médaille. Nous éprouvons quelque embarras à rendre compte ici des motifs qui nous paraissent avoir déterminé le Jury international à décerner cette haute récompense à ce célèbre établissement. Appartenant l'un et l'autre, à divers titres, à cette manufacture, nous devons avouer que le rôle de rapporteur nous a semblé très-délicat. Néanmoins, nous avons pensé pouvoir l'accepter franchement; en premier lieu, parce que la renommée que la fabrique de Sèvres s'est acquise est suffisamment établie pour que nous ne craignions pas d'être accusés de partialité; ensuite, parce que, nous plaçant au point de vue le plus élevé, en dehors de toute personnalité, nous recherchons la vérité, que nous mettons au-dessus de tout.

Traduisant l'opinion publique, nous dirons que la Ma-

nufacture de Sèvres s'est montrée digne d'elle-même, digne des faveurs du Pouvoir dont elle apprécie le haut patronage. Chacun a concouru dans la mesure de ses forces, de son intelligence, de ses connaissances spéciales, aux progrès que le Jury de Londres a hautement proclamés. Rentré dans la donation de la liste civile, le personnel entier de l'établissement redoublera d'efforts et se rappellera que pour lui, comme pour les familles, *noblesse oblige.*

Mais il nous semblerait injuste de ne pas rapporter toute la gloire que la Manufacture de Sèvres vient d'ajouter à son ancienne splendeur, à la munificence des Princes qui, se succédant, en ont fait l'un des plus beaux joyaux de leur couronne. En acceptant le trône, l'Empereur a hérité de toute la sollicitude que Napoléon Ier portait aux manufactures impériales; son premier soin fut de les rattacher à sa liste civile; de nombreux encouragements leur ont été généreusement accordés par M. le Ministre d'État, digne interprète de la volonté de l'Empereur.

Nous ne croyons pas non plus pouvoir commettre la faute de passer sous silence le nom de M. Brongniart; nous pensons que l'homme éminent qui, pendant quarante-sept ans, de 1800 à 1847, a développé, dirigé la Manufacture de Sèvres, peut bien être, à juste titre, regardé comme ayant contribué pour une large part à des succès dont il eût été si fier. Parmi les objets exposés figurent en grand nombre des copies exécutées par ses ordres et sous ses yeux, chefs-d'œuvre qui, par leur nature plus particulièrement artistique, ont obtenu dans la xxxe classe les éloges les plus éclatants. C'est en appliquant aux pratiques de l'industrie la science dont il était l'un des plus illustres représentants, qu'il sut transformer l'établissement privilégié qu'il dirigeait en une manufacture modèle; c'est en créant le Musée de Sèvres, c'est en couronnant si dignement sa longue carrière par la publication de son *Traité des arts céramiques,* qu'il désarma bien des ennemis disposés désormais à conserver, même à

défendre, les manufactures nationales comme des institutions éminemment utiles.

La Manufacture de Sèvres se présentait à Londres dans des conditions différentes de celles des fabriques particulières. Entretenue par une subvention de l'État, comme les autres manufactures impériales ou royales de l'Europe, on a pu penser qu'il n'était pas juste de l'admettre à concourir avec les industries privées, qui n'ont de raison d'être que par les bénéfices qu'elles peuvent procurer. J'ai sous les yeux la lettre (1) par laquelle M. Ebelmen, membre de la Commission française et directeur de la Manufacture de Sèvres, réclamait avec une logique puissante, pour les établissements impériaux, royaux et nationaux, la faveur d'entrer en lice; il offrait de se séparer de collègues qui tous l'avaient accueilli, sans le connaître personnellement, avec tant de bienveillance, si sa position à la tête d'un de ces établissements et sa présence parmi les membres du Jury devaient être un obstacle à ce que les produits de Sèvres fussent admis à concourir. Chaleureusement défendue, dans le Conseil des présidents, par des membres éminents de la Commission française, l'admission fut décidée.

L'influence de la Manufacture de Sèvres sur le développement en France de la fabrication de la porcelaine dure, dont elle fut le berceau, la composition définie des pâtes, les procédés perfectionnés de façonnage, d'encastage et de cuisson, la pureté, la variété des formes, le glacé, l'éclat des couleurs, la peinture en bleu sous couverte, la sculpture en cru sur fonds de couleurs, les vitraux colorés, la peinture sur émail, etc., constituant une série non interrompue d'inventions importantes, lui firent accorder à l'unanimité la médaille de première classe.

M. Gille, de Paris, est un fabricant d'objets de fantaisie

(1) Le Rapport sur l'Exposition de Londres n'a été rédigé qu'après la mort de M. Ebelmen; j'ai trouvé dans les papiers qu'il avait laissés la lettre dont je parle ici et les réponses qu'elle avait motivées. A. S.

en porcelaine; il a exposé plusieurs objets qui témoignent de son habileté : une statuette demi-grandeur, de Bernard Palissy, en biscuit de porcelaine dure, est une pièce remarquable par sa belle réussite.

M. Gille, en appliquant avec réserve l'or et les couleurs vitrifiables sur des statuettes et des groupes en biscuit, obtient d'heureux résultats. Les biscuits ainsi décorés sont tout à fait différents des figurines de Saxe complétement émaillées et peintes; ils ont un caractère particulier d'élégance.

M. Gille a peint des plaques de porcelaine après en avoir dépoli la couverte, de manière à obtenir une peinture plus mate et plus douce à l'œil; cette innovation paraît susceptible d'heureuses applications. Enfin il a, par une grande persistance, introduit la porcelaine peinte et décorée dans des chambranles de cheminée, des meubles, etc., etc.

MM. Jouhanneaud et Dubois, de Limoges. — Les produits exposés par MM. Jouhanneaud et Dubois sont remarquables par leurs dimensions, leur belle réussite, et par les couleurs dont ils sont recouverts. Ces couleurs sont généralement obtenues au grand feu du four à porcelaine, ce qui leur donne un grand éclat, une apparence particulière et une complète inaltérabilité. Nous avons remarqué, comme principales couleurs préparées par engobage sous couverte, un bleu outre-mer, un vert très-vif, un vert bleuâtre très-riche, du gris céladon, un vert jaunâtre, un vert d'eau, du bleu d'azur. Ces couleurs, en grande partie nouvelles, font le plus grand honneur à M. Halot, chimiste de l'établissement.

M. Alluaud aîné, de Limoges. — Les porcelaines dures exposées par M. Alluaud sont remarquables par leur blancheur, par le glacé de leur émail, et par une certaine perfection dans la fabrication. M. Alluaud est l'un des fabricants les plus considérés de Limoges; il travaille surtout pour l'exportation. Sa manufacture est distinguée principalement par la bonne qualité des produits.

M. Honoré, de Champroux, fabrique en grande quantité des pièces de porcelaine pour le service et la décoration; il possède à Paris un dépôt de pièces blanches et décorées dans un assez bon style. Il fait entrer dans la composition de ses pâtes un kaolin du département de l'Allier différent des kaolins de Saint-Yrieix : ce fait mérite d'être cité. Nous avons remarqué parmi les pièces décorées l'emploi d'un bleu turquoise qui faisait un très-bel effet.

M. Jacob Petit, de Fontainebleau, a fabriqué des pièces assez remarquables par leur dimension; il a tiré, dans beaucoup de cas, un très-bon parti des draperies en dentelles faites par un procédé très-ingénieux. Nous profitons avec plaisir de l'occasion qui s'offre à nous de citer son nom pour rappeler qu'en donnant, vers 1830, un grand développement à la porcelaine du genre *rocaille*, il défendit la fabrication de cette poterie contre une ruine imminente. Nous lui rendons cette justice, sans toutefois approuver sans réserve tout ce qui s'est fait, en ce genre, de porcelaines décorées.

M. Nast, de Paris. — Ce nom rappelle l'une des maisons qui, avec celle de Dihl, ont fait, pendant longtemps, rechercher les porcelaines françaises sur les marchés étrangers. M. Nast avait exposé diverses pièces d'une belle fabrication. Nous avons remarqué dans cette exposition une grande coupe avec ornements en relief.

MM. Gorsas et Périer, de Limoges. — Les produits exposés par ces fabricants sont des articles de service et de fantaisie d'une assez bonne exécution.

L'Angleterre ne fabrique encore que de la porcelaine tendre; les ustensiles de laboratoire exposés par M. Minton représentaient les premières tentatives de la fabrication de la porcelaine dure anglaise, qui, dans un avenir plus ou moins éloigné, doit faire à notre industrie la plus sérieuse concurrence. De nombreux gîtes de kaolin, des granits d'une exploitation économique et d'une bonne qualité, le combus-

tible minéral à bon marché, une grande habileté dans la pratique des arts céramiques, toutes ces conditions réunies doivent faire craindre à nos fabricants une lutte dangereuse à leurs intérêts, s'ils ne savent pas conserver sur les marchés étrangers une supériorité justement acquise par le bon goût et la pureté dont Sèvres leur offre le modèle.

Les objets de laboratoire fabriqués par M. Minton sont de très-bonne qualité; ils paraissent destinés à remplacer avantageusement, en Angleterre, les produits similaires des fabrications étrangères allemande et française.

La plupart des grandes puissances de l'Europe possèdent des fabriques de porcelaine dure, ou entretenues par les princes régnants, ou subventionnées par l'État; toutes ces manufactures avaient placé dans le Palais de Cristal quelques-uns de leurs produits. Nous citerons les manufactures impériales d'Autriche et de Russie, les manufactures royales de Prusse, de Bavière, de Saxe, de Danemark. Elles ont toutes reçu des médailles de deuxième classe.

Manufacture impériale d'Autriche, à Vienne. — Cette manufacture a présenté plusieurs séries de pièces de service de table de diverses espèces, décorées et peintes, enfin une table qui, comme fabrication, n'est pas sans quelque mérite.

Manufacture impériale de Russie, à Saint-Pétersbourg. — On remarquait, dans l'exposition de cette manufacture, un vase peint, d'une assez grande dimension, bien décoré, traité dans le goût français.

Manufacture royale de Saxe, à Meissen. — Au premier rang des objets exposés par cette manufacture, nous mentionnerons les ustensiles de chimie qui jouissent d'une grande réputation. Un assez grand nombre de pièces décorées nous ont paru lourdes comme décoration et négligées comme fabrication. Plusieurs exemples de reliefs émaillés et peints nous ont semblé ne donner qu'une idée bien imparfaite des figurines qui ont, dans l'origine de cette fabrique, conquis à la porcelaine de Saxe son ancienne renommée.

Manufacture royale de Prusse, à Berlin. — La manufacture de Berlin avait exposé diverses pièces décorées de paysages et de figures qui, bien qu'exécutées dans la façon allemande, étaient assez remarquables ; les peintures sont bien glacées, les copies exactes comme dessin et comme couleur. Nous signalerons deux candélabres, en fond céladon, d'une grande dimension. Plusieurs pièces sont dorées avec tant de profusion, qu'elles paraissent surchargées et lourdes.

Manufacture royale de Bavière, à Nymphenbourg. — Nous avons remarqué, dans les produits de la manufacture de Nymphenbourg, une grande variété de biscuit et de pièces décorées. La pâte nous a semblé légèrement grisâtre ; la peinture est faite dans le goût allemand.

Manufacture royale de Danemark, à Copenhague. — Parmi les pièces exposées par cette manufacture, plusieurs bas-reliefs, d'après Thorwaldsen, étaient à remarquer. Plusieurs pièces d'une certaine originalité venaient encore ajouter au mérite de cette fabrication.

Manufacture de Turquie, à Constantinople. — La manufacture de Constantinople avait envoyé plusieurs pièces de porcelaine blanche et décorée dans le goût oriental. Elle avait aussi mis en vue du public des échantillons variés des terres qui entrent dans la composition de ses poteries.

L'Autriche et les États allemands, chez lesquels la fabrication de la porcelaine dure est très-développée, et qui avaient envoyé les produits de leurs manufactures impériales et royales, étaient encore représentés par les produits de plusieurs établissements connus, parmi lesquels nous avons remarqué ceux de MM. Haidinger, à Ellbogen, Nowotny, à Alt-Rohlau, près Carlsbad, et Fischer, à Piskenhonner, tous trois en Bohême, puis ceux de MM. Fischer-Moritz, à Nerend, en Hongrie, Tielsch, à Alkwasser (Silésie), et F.-E. Arnoldi, à Egersburg (Cobourg-Gotha).

MM. Haidinger, frères. — La pâte de la porcelaine d'Ell-

bogen est généralement un peu bise ; cependant MM. Haidinger méritent d'être cités pour leurs pièces peintes en bleu sous couverte, avec des parties réservées reprises en couleurs de moufle. Ces pièces sont d'un effet satisfaisant et original. Les porcelaines de ces fabricants ont offert le premier exemple de poteries translucides cuites à très-haute température au moyen du lignite; à cet égard, elles doivent avoir ici cette mention spéciale.

M. Nowotny. — L'exposition très-variée de ce fabricant, contient des spécimens de porcelaine blanche d'une couleur plus agréable que celle de M. Haidinger.

M. Fischer. — Ce fabricant avait exposé des porcelaines assez blanches et des fonds de couleur qui ont du mérite. Nous ne saurions, toutefois, approuver sans réserve le genre contourné dit *rocaille*, dans lequel sont faites presque toutes les porcelaines de cette exposition.

M. Fischer-Moritz. — Cet exposant, dont la porcelaine est légèrement bise, recherche l'imitation des porcelaines de Saxe. Nous avons distingué dans son exposition un vase potiche de près d'un mètre de hauteur, à fleurs en relief colorées en bleu et vert clairs, d'un très-bel effet.

Le Portugal et la Belgique, qui n'ont pas de manufactures royales, tenaient dignement leur place à l'Exposition de Londres par les envois particuliers de M. Pinto-Basto et de M. Cappellemans aîné, de Bruxelles.

M. Pinto-Basto. — L'exposition de ce fabricant mérite d'être signalée, non pas tant par la valeur absolue des produits que pour les circonstances accessoires de la fabrication. Il y a, selon nous, le plus grand mérite à fonder une industrie nouvelle dans un pays où tout manque, dans lequel il faut tout chercher et tout créer. Les fondateurs de la fabrique de Vista-Alegre ont commencé seulement en 1840 à faire de la porcelaine dure ; ils ont employé des kaolins des environs pour fabriquer leurs pâtes ; ils ont formé des ouvriers de la localité pour façonner leurs pièces.

Les porcelaines de Vista-Alegre sont blanches et d'une fabrication déjà remarquable.

M. Cappellemans aîné, à Bruxelles. — Quoique les difficultés à vaincre aient été moindres en Belgique qu'en Portugal, nous pensons que cette fabrication doit être citée. On y établit de la porcelaine dure analogue à celle du Limousin; on emploie les mêmes pâtes et les mêmes moyens que dans cette dernière localité. Cette industrie est assez importante.

Décoration.

En France, la décoration des porcelaines constitue depuis longtemps une branche d'industrie très-remarquable exercée principalement à Paris, par des négociants qui ne fabriquent pas eux-mêmes, mais qui font établir. Plusieurs décorateurs avaient exposé des pièces très-remarquables : il faut citer plus particulièrement MM. Boyer et Lahoche, de Paris, dont les produits, montés en bronze habilement ciselé, jouissent d'une réputation bien méritée; ces objets seront, du reste, examinés dans la classe des produits d'art, à laquelle ils appartiennent plus spécialement. Cependant nous signalerons, dans l'exposition de M. Boyer, plusieurs pièces peintes avec talent par M. T. Fragonard, artiste de la Manufacture de Sèvres.

Porcelaine tendre française.

On ne connaît plus, en Europe, que deux fabriques qui produisent des poteries analogues à celles qu'on a fabriquées en France, et notamment à Sèvres, pendant le XVIIIe siècle, avec un si grand succès.

Cette espèce de porcelaine, autrefois appelée *porcelaine de France*, est connue maintenant sous le nom de pâte tendre; elle porte aussi le nom de *porcelaine à fritte*, parce que la base de la composition de sa pâte est un verre imparfait qu'on appelle *fritte*.

Les fabriques de Tournay en Belgique et de Saint-Amand-

les-Eaux, en France, très-voisines l'une de l'autre et qui appartiennent aux deux frères, ont seules continué sans interruption ce genre de fabrication.

M. de Bettignies, à Saint-Amand-les-Eaux. — Les porcelaines de Tournay et de Saint-Amand étaient bien loin, jusque dans ces derniers temps, de présenter la blancheur et la beauté de fabrication de l'ancienne pâte tendre de Sèvres ; mais, comme la pâte et la glaçure étaient de même nature, les fonds de couleur et les peintures qu'on y appliquait, masquant presque complétement le corps des pièces, présentaient, avec le même aspect, le même éclat et le même glacé que les vieilles porcelaines de Sèvres.

Depuis deux ans la fabrication de Saint-Amand-les-Eaux, près Valenciennes (Nord), s'est notablement améliorée, et les produits exposés en ont fourni la preuve la plus évidente.

De grands vases fond turquoise, avec cartels peints dans le genre Watteau par M. Ab. Schilt, peintre de la Manufacture de Sèvres ; d'autres vases à fond presque blanc avec peintures de fleurs par M. Labbé, artiste aussi de la Manufacture de Sèvres, qui vient de mourir bien jeune et dans toute la force d'un talent remarquable ; d'autres pièces à fond *rose Dubarry* : telles sont les pièces les plus importantes de l'exposition de M. Maximilien de Bettignies. Les couleurs de fond sont en tous points comparables à celles qui ont conservé, sur le vieux Sèvres, une si grande réputation.

Porcelaine tendre anglaise.

La fabrication de cette porcelaine, créée en Angleterre, y est établie sur une très-grande échelle. La porcelaine tendre anglaise est la poterie de luxe ; elle y est faite avec une grande perfection par de nombreux fabricants.

M. Minton, à Stoke-upon-Trent (Staffordshire). — Parmi tous les manufacturiers anglais, M. Minton est celui qui a paru mériter la récompense de l'ordre le plus élevé. Il avait

exposé plusieurs vases et un service en porcelaine tendre à pâte phosphatique ; ces produits sont d'une belle fabrication : les formes sont empruntées en grande partie aux pièces d'ancien Sèvres ; elles sont exécutées avec goût et avec pureté ; les fonds de couleur sont beaux, particulièrement les bleus. Les décorations sont faites avec beaucoup de légèreté ; les fleurs qui sont appliquées sur les assiettes sont d'un bel effet : sans être prodiguées, elles laissent voir le blanc si agréable de la porcelaine.

Tous les groupes en *parian* de M. Minton sont très-bien exécutés et d'après de bons modèles. Toutefois, on ne peut approuver sans réserve l'emploi du parian pour les pièces de service de table, pour les chambranles de cheminées, etc. ; nous croyons que cette belle matière est trop fragile et trop facile à salir, pour qu'il soit convenable de l'employer dans tous les cas. Cette réserve faite, nous regardons comme très-remarquables par leur exécution toutes les pièces exposées par M. Minton.

Nous aurons plus loin l'occasion de parler des autres produits exposés par ce même fabricant, tels que faïences fines, majolica, carreaux incrustés, encaustiques mosaïques : ces derniers produits, d'un usage plus spécial dans la construction ou la décoration des édifices, sont du ressort de la XXVIIe classe ; mais nous proclamerons hautement que la fabrication de tous ces objets constituait l'ensemble le plus complet qu'un même établissement eût placé sous les yeux du Jury.

M. Copeland, à Stoke-upon-Trent (Staffordshire), a exposé, comme M. Minton, une très-grande variété d'objets en porcelaine, dont plusieurs nous ont paru d'un grand mérite. La porcelaine est très-bien fabriquée, plusieurs pièces de dimensions assez grandes sont d'un façonnage soigné ; mais la décoration nous a paru laisser beaucoup à désirer sous le rapport du goût : à cet égard, M. Minton, en s'inspirant davantage de l'école de Sèvres, est supérieur à ce

fabricant. Les ornements des services sont lourds, les fleurs n'ont ni vivacité de coloris, ni légèreté ; de telle sorte que les pièces décorées exposées par M. Copeland sont d'un aspect d'autant moins agréable, qu'elles ont reçu plus de main-d'œuvre.

Les objets en *parian* exposés par M. Copeland sont d'une belle réussite. Ce fabricant est un des premiers, s'il n'est le premier, qui ait fabriqué cette belle matière, et il en a tiré le meilleur parti possible.

Les porcelaines dites *bijoux*, fond bleu, décorées avec perles d'émail, faisant partie de cette exposition, sont remarquables par l'aspect et l'exécution. Comme la plupart des fabricants anglais, M. Copeland réunit dans son établissement différentes fabrications : cette variété de produits est assurément une occasion de progrès rapides qui ne se rencontre pas dans les fabriques qui ne font qu'une seule espèce de céramique. Nous constaterons dès à présent, pour ne plus y revenir, et nous ferons de même pour les autres exposants anglais, la supériorité des diverses pièces de cailloutage (*earthen-ware*) exposées par M. Copeland : nous avons remarqué des plaques d'assez grande dimension (1^m,30 sur 0^m,60), d'une belle réussite, qui pourront trouver un emploi très-utile dans la décoration intérieure des édifices ; ces plaques présentent des impressions très-bien exécutées, d'après des modèles de l'antique. Ces produits ont une valeur artistique digne d'être signalée. Nous avons encore remarqué dans cette exposition de grandes jattes en cailloutage d'une belle exécution.

M. John Rose, à Coalbrook-Dale (Shropshire), a exposé des services en porcelaine à fond bleu céleste ou à fond rose ornés de fleurs ; décorées avec simplicité, ces pièces produisent un très-agréable effet : nous avons remarqué dans cette exposition un groupe en biscuit de *parian*, d'une belle fabrication.

M. Samuel Alcock et Cie, à Burslem (Staffordshire). —

Ces fabricants ont exposé des biscuits en *parian* qui sont d'une grande délicatesse, des vases de formes diverses, avec figures en blanc faites par incrustation sur fond bleu clair; on remarquait quelques pièces en biscuit bleu, avec des ornements en pâte verte et blanche sur fond bleu clair, d'un mérite incontestable et d'un aspect très-distingué. Leur fabrication ordinaire est aussi de très-belle qualité.

Le *parian* figure encore dans les expositions de plusieurs fabricants anglais avec les qualités qui distinguent cette belle matière. Nous citerons enfin comme ayant exposé des pièces en biscuit de cette pâte :

MM. John et Josiah Mayer, à Longport (Staffordshire);

MM. Keys et Mountfort, à Newcastle-sur-Line (Staffordshire);

MM. Wedgwood et fils, à Etruria, et Bell, de Glascow, la seule fabrique écossaise.

MM. Chamberlain et Cie avaient exposé plusieurs jolies pièces réticulées, comme les Chinois nous ont appris à les faire.

Cailloutages et grès fins.

Cailloutages.

Les poteries rangées dans cet ordre appartiennent presque exclusivement à la fabrication anglaise. L'Angleterre, patrie de ce genre de produit céramique, était représentée par un grand nombre de fabricants, qui ont voulu montrer au monde entier la perfection de leurs procédés. Les manufacturiers français qui auraient bien pu, dans certaines limites, accepter franchement le défi, n'ont pas paru. Nous regrettons de n'avoir vu figurer dans les salles du Palais de Cristal ni Sarreguemines, qui pouvait espérer d'être sans rivale avec ses imitations de porphyre, ni Creil, ni Montereau, ni Bordeaux, ni Valentine près Toulouse, ni Longwy.

La Prusse était dignement représentée par la fabrique de Mettlach, dont tout le monde apprécie les produits.

Une fabrique établie à Francfort-sur-l'Oder avait aussi préparé quelques pièces pour l'Exposition.

M. Minton. — En tête des fabricants de cailloutage nous devons encore placer M. Minton, à Stoke-upon-Trent, dont les produits (*earthen-ware*) nous ont paru très-bien fabriqués; il existe, dans cette manufacture, et sous des noms variés, une infinité de poteries destinées à des usages différents.

MM. John Ridgway et Cie, à Cauldon-Place (Staffordshire). — Ces fabricants ont exposé de très-belles pièces de cailloutage pour des usages domestiques; la couverte imitation de marbre, qui les recouvre, est d'un assez bel effet, et contribue à donner complétement à ces produits l'apparence de la porcelaine. Nous avons remarqué spécialement une jardinière en cailloutage, de grandes pièces de toilette, des rampes d'escaliers; et, bien que nous ne jugions pas convenable de recommander l'emploi de cette matière pour tous ces usages indistinctement, il n'en faut pas moins reconnaître que le fabricant auquel on doit l'exécution de ces grandes pièces a fait progresser son art.

M. Dimmock, à Shelton (Staffordshire). — Nous avons remarqué les belles productions de ce fabricant, la beauté de son vernis, la netteté et le bel effet de ses impressions; nous devons signaler aussi dans ses produits des fonds bleus d'un aspect très-riche.

MM. John et Josiah Mayer, à Longport (Staffordshire). — Les cailloutages de MM. Mayer sont d'une belle fabrication; leurs assiettes d'*iron-stone*, leurs pots à l'eau, les bassins pour cabinets, les tabourets pour jardins, sont remarquables et doivent être cités. Ces fabricants ont exposé des vases en fond noir avec des figures se détachant en bleu sur ce fond; malheureusement les filets dorés qui sertissent les figures nuisent beaucoup à l'effet obtenu par ce genre de décoration.

Nous avons encore remarqué, parmi les produits exposés

par MM. Mayer, des impressions polychromes appliquées sur un très-grand nombre d'objets et qui sont d'un prix assez modique pour trouver un grand nombre de consommateurs. C'est une nouvelle branche d'impression, qui prendra certainement, dans l'avenir, avec le perfectionnement des procédés, une grande extension.

Nous terminerons l'examen des cailloutages anglais, en citant les noms de quelques fabricants dans l'exposition desquels nous avons distingué quelques objets nouveaux, remarquables comme usage, comme dimension, comme perfectionnements apportés à des procédés connus :

MM. Boote (T. et R.), de Burslem (Staffordshire), pour leurs procédés d'incrustation qui permettent d'obtenir des effets qu'il était impossible ou difficile de produire autrement;

M. Finch (J.), de Londres (Middlesex), pour des appareils à lessive ou cuves pour buanderies;

MM. Meigh (C. et fils), de Hanley (Staffordshire), pour la dimension et la bonne qualité de leurs produits en cailloutage;

MM. Bell (J. et C.), de Glasgow, et MM. Challinor (E.), pour la bonne qualité de leurs produits;

MM. Pratt (J. et R.) et Cie, de Fenton (Staffordshire), pour leurs procédés d'impressions variées sous couverte, donnant des peintures fraîches et brillantes;

MM. Kennedy (W. et S.), de Burslem (Staffordshire), pour leur fabrication de plaques, boutons de porte, etc.;

M. Lee (J.), de Rotherham (Yorkshire), pour ses écriteaux, enseignes, etc.;

M. Wood (C.), de Brentford, pour ses caisses d'orangers de la plus grande dimension connue;

MM. Grainger (C. et O.), de Worcester, pour les qualités de leurs poteries appliquées aux usages de laboratoire;

MM. Southorn (W.) et Cie, de Brosely (Shropshire), pour la bonne qualité de leurs pipes à fumer;

MM. Scharpe frères et Cie, à Swadlincote, Burton-on-Trent, pour leur poterie digne d'une mention.

Grès cérames fins.

Ici se placent les remarques que nous avons faites sur les produits en grès cérame fin exposés par plusieurs fabricants anglais qui font aussi des cailloutages, mais que nous signalons plus particulièrement à cause de la première fabrication.

MM. Wedgwood et fils, à Etruria (Staffordshire).—Les produits les plus remarquables de cette exposition sont des grès fins, présentant des bas-reliefs en pâte blanche sur fond bleu; les sujets des bas-reliefs sont exécutés avec beaucoup de finesse et de netteté : bien que ce genre de poterie soit connu depuis longtemps par les travaux de l'illustre Wedgwood, ils n'en méritent pas moins d'être de nouveau signalés à l'attention publique. Nous avons encore remarqué, parmi les produits de MM. Wedgwood, des vases à fond noir d'un très-beau caractère.

Les produits de la fabrique d'Etruria nous ont paru dignes de leur ancienne réputation : ils doivent toujours servir de type aux fabricants français qui voudraient imiter ce genre de poteries.

M. Bourne (J.), Derby. — Cette manufacture avait exposé de bonnes bouteilles de grès, qui nous ont donné le regret de ne point voir figurer au Palais de Cristal les produits remarquables en ce genre de la fabrique du Montet, Saône-et-Loire (France).

MM. Grenn (S. et C.), à Lambeth. — Les produits de la fabrique de MM. Green et Cie restent toujours les modèles des produits de grès à l'usage des distilleries, dont il serait tant à désirer de voir s'introduire en France la fabrication courante.

Nous avons remarqué dans cette exposition un grand vase d'une seule pièce, de 420 gallons, fait par une machine

nommée *poter's wheel*; l'élégance et la simplicité des procédés mis en usage dans cette manufacture qu'il nous fut permis de visiter, nous ont vivement frappés. Nous citerons encore des serpentins, des appareils de grès d'une fabrication soignée et d'un prix modéré.

MM. Villeroy et Boch, à Vallerfangen, près Sarrelouis, et à Mettlach, près Mertzig. — Ces fabricants produisent des cailloutages de très-belle qualité, comparables aux belles faïences du Staffordshire. Mais les produits les plus remarquables de ces manufacturiers consistent en grès fins de couleurs variées et décorés de platine appliqué par des procédés particuliers en couche très-mince et très-brillante; les grès platinés de MM. Boch et Villeroy sont très-remarquables; leurs prix ne sont pas élevés.

La fabrication de MM. Boch et Villeroy s'est développée considérablement depuis plusieurs années. Leurs deux manufactures comptent parmi les plus recommandables de l'Allemagne.

M. Strahl, à Francfort-sur-l'Oder, avait exposé plusieurs pièces de faïence blanche fine, très-bien fabriquées, que nous avons remarquées comme présentant le caractère de produits dignes d'une mention spéciale.

Grès communs, faïence et poteries grossières.

Grès communs, faïence stannifère.

Au premier rang des produits classés dans cet ordre, nous plaçons les poteries nouvelles auxquelles M. Minton a donné le nom de *majolica*. Ces poteries sont en effet remarquables par la beauté des tons des émaux colorés, transparents ou opaques, qui recouvrent le corps de pâte; les vases sur lesquels les émaux sont appliqués sont déjà d'une grande dimension et parfaitement appropriés aux usages qu'ils doivent recevoir dans la décoration extérieure. Cette fabrication nous paraît digne de toute l'attention du

public; nous nous permettrons une seule observation : elle a trait au nom de *majolica*, qui nous semble impropre pour désigner des poteries dans lesquelles le caractère distinctif des majolica n'existe pas toujours. Les majolica, qui ont une si grande réputation, la doivent en effet tout autant, selon nous, si même ce n'est plus, à l'habileté dont les artistes ont fait preuve dans les dessins qui décorent ces pièces de poterie, qu'à l'emploi, nouveau pour l'époque, des glaçures opaques et transparentes diversement colorées.

M. le baron du Tremblay, fabricant de faïences à Rubelles, près de Melun (Seine-et-Marne). — Nous placerons immédiatement après les produits de M. Minton, ceux de la fabrique de faïence dits *émaux ombrants*, de M. le baron du Tremblay. Ces objets sont d'un effet harmonieux très-agréable; voici en quoi consiste le procédé qui les fournit. On obtient par moulage une image en creux sur la pièce en pâte, c'est-à-dire l'inverse d'un bas-relief; puis on couvre cette pièce, cuite une première fois, par une couche d'un vernis transparent et très-fusible, qu'on colore soit en vert par l'oxyde de cuivre, soit en bleu par l'oxyde de cobalt, soit en violet par l'oxyde de manganèse. Ce vernis fond au feu, et présente, malgré des épaisseurs inégales, une surface extérieure parfaitement unie; il en résulte que les parties les plus profondes de l'image représentent des ombres, tandis que les parties minces donnent les clairs du tableau. C'est la contre-partie des produits appelés *lithophanie*, qu'on fabrique avec la pâte de porcelaine dure en Saxe, à Berlin et en Russie.

Les objets exposés par M. du Tremblay consistent en échantillons variés de services de table, avec des dessins et des colorations de diverses natures. Le très-bon marché de ces produits ajoute un nouvel intérêt à cette fabrication qui pourra recevoir aussi d'utiles applications dans la décoration ou l'assainissement des maisons et des édifices. Les plaques exposées pourraient être employées comme

revêtement intérieur dans les salles à manger, les vestibules, les salles de bains ; elles constitueraient une décoration brillante, presque inaltérable et d'un prix modique.

M. Mansard, de Voisinlieu, près Beauvais (Oise). — La poterie de grès, qui, entre les mains de M. Ziégler, avait revêtu des formes nouvelles et gracieuses, s'est montrée à Londres avec une certaine élégance. On remarquait dans l'exposition de M. Mansard des pièces de bonne forme, destinées à la décoration, comme vases, potiches, etc., unis ou à reliefs, quelques-uns avec des couleurs souvent très-éclatantes.

MM. Hardmuth (L. et C.), à Budweis (Bohême). — Nous avons remarqué les poteries à couverte terreuse, résultats des efforts de ces fabricants pour faire disparaître des usages domestiques le vernis de plomb, qui n'est pas toujours sans danger.

M. C. Avisseau, à Tours (Indre-et-Loire). — Les célebres faïences de Bernard Palissy, un des beaux titres de gloire de la France comme application des beaux-arts à l'industrie, étaient représentées, au Palais de Cristal, par les faïences qui, depuis quelque temps, ont fait connaître et répandre le nom de Charles Avisseau, de Tours; on a pu remarquer dans l'exposition de ce fabricant des poteries à glaçure plombifère, des étrusques, etc.

Après avoir cité les terres cuites de M. Ziégler Pellis, à Winterthur (canton de Zurich), celles de MM. J. Edwards et fils, à Dale-Hall (Staffordshire), nous terminerons cette liste des objets en poterie vernissée ou terre cuite que nous avons distingués dans l'Exposition de Hyde-Park, par une mention toute spéciale en faveur des poteries du Bengale et de la terre de Van-Diémen.

Poteries du Bengale et de la terre de Van-Diémen. — Les poteries du Bengale surtout présentaient un assortiment excessivement varié de poteries de l'aspect le plus original; nous avons distingué les poteries de couleur café au

lait d'*Ahmedabad*, les terres de *Lahore* enduites de mica, quelques pièces polies et lustrées par frottement, très-légères de fabrication; les poteries noires de *Lahore*, lustrées par frottement, contenant un peu de mica dans leur pâte et colorées par enfumage; enfin, des poteries noires vernissées et rehaussées d'or et d'argent, très-riches de formes; quelques-unes de ces pièces, manufacturées à Bhangulpore, à Azimpurth, ont des ornements en relief.

Dans la fabrication du Bengale, on pouvait encore remarquer des terres vernissées au plomb, des statuettes, des bustes faits dans le goût européen, des terres très-sableuses et peu cuites; enfin, dans l'exposition de Van-Diémen, des poteries vernissées et colorées en vert par le cuivre ou en brun par le fer et le manganèse.

Objets divers en pâte céramique.

Nous n'avons pas à nous occuper, dans ce Rapport, ainsi que nous l'avons déjà dit, des divers matériaux en terre cuite préparés pour les constructions, tels que carreaux, briques, etc.; ces produits seront, dans la XXVIIe classe, l'objet d'un examen approfondi. Mais nous devons une mention toute spéciale à la fabrication des boutons en pâte céramique, qui ne pourrait entrer dans aucune autre classe que la XVe.

M. Bapterosses, fabricant de boutons en pâte céramique, rue de la Muette, n° 27, à Paris. — La fabrication mécanique des boutons en pâte céramique est une industrie toute nouvelle. M. Prosser, ingénieur anglais, reprit une ancienne idée de Potter; la patente qu'il obtint en Angleterre pour l'exploitation de ses procédés fut cédée par lui à deux manufactures, celle de MM. Minton et Cie, à Stoke-upon-Trent, et celle de MM. Walter Chamberlain et Cie, à Worcester.

Les procédés dont M. Bapterosses est l'inventeur, et dont il a commencé l'application dès 1845, diffèrent beau-

coup de ceux de M. Prosser, et nous paraissent constituer un progrès des plus importants dans cette nouvelle industrie.

Dans le procédé primitif, les machines qui servaient au moulage par pression de la pâte céramique sèche ne frappaient qu'un seul bouton par coup de balancier; celles de M. Bapterosses en frappent à la fois jusqu'à cinq cents, et n'exigent, comme celle de M. Prosser, que l'intervention d'un seul ouvrier.

Les procédés de cuisson ne sont ni moins remarquables ni moins ingénieux. Dans la fabrication anglaise, les boutons, après leur moulage, étaient placés à la main sur des rondeaux en terre cuite, *encastés* comme d'autres poteries et passés ensuite dans le four à porcelaine où ils restaient pendant toute la durée de la cuisson. Chez M. Bapterosses, au contraire, les boutons se rangent d'eux-mêmes, en sortant de la machine à mouler, sur une feuille de papier que l'ouvrier pose sur une plaque de terre de même dimension rougie au feu. Le papier brûle, et le support de terre est immédiatement introduit avec les boutons qui le recouvrent dans un moufle aplati et allongé; il n'y reste que dix minutes, temps suffisant pour que les boutons soient convenablement cuits. On retire le support du moufle, on enlève les boutons, et on le fait servir immédiatement à une nouvelle opération avant qu'il ait perdu sa chaleur rouge. Le même four peut chauffer à la fois soixante moufles, et rester en feu pendant plusieurs mois sans avoir besoin de réparation.

Les boutons ordinaires sont blancs; on en obtient de teintes variées par des additions faites à la pâte de divers oxydes métalliques. Des impressions variées en or et couleurs peuvent être appliquées de même, par des moyens simples, ingénieux et d'une grande élégance, sur les boutons en pâte blanche.

M. Minton, cessionnaire des brevets de M. Prosser, a

renoncé, devant les résultats obtenus par M. Bapterosses, à la fabrication des boutons de pâte de porcelaine ; il reçoit maintenant de Paris les produits qu'il livre à la consommation anglaise.

Les prix des boutons en pâte céramique sont remarquablement bas : la *masse*, qui comprend 1,728 boutons, coûte, tout encartée 2 francs environ (1 sh. 7 pences).

La fabrication nouvelle dont M. Bapterosses est l'inventeur prouve, chez cet industriel, une intelligence et un esprit d'invention des plus remarquables. Il a su, par son talent, obtenir un résultat très-honorable pour l'industrie française : la cessation de la fabrication des boutons en pâte céramique dans le Royaume-Uni.

HISTOIRE DÉTAILLÉE DES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LES ARTS CÉRAMIQUES DEPUIS 1808.

Nous avons accepté notre part de travail dans le Tableau préparé par l'honorable Président de la Commission française, et devant présenter, au sujet de l'Exposition de Londres, l'histoire des perfectionnements qui ont signalé, depuis la paix générale, le développement de chacune des branches de l'industrie universelle. Nous tâcherons de nous en acquitter avec toute l'impartialité possible; mais nous n'osons croire que, malgré tous nos efforts à puiser aux sources les plus variées et les plus authentiques, nous n'ayons pu commettre quelques erreurs ou quelques omissions. Nous prenons l'engagement, si l'occasion se présente à nous, soit dans des additions, soit dans un travail plus étendu, de corriger toutes les erreurs et de réparer tous les oublis qui nous seront signalés. C'est un devoir pour nous d'accueillir toutes les réclamations et de les discuter, afin que la lumière soit faite sur la véritable part qui revient à chacun dans les progrès industriels de toutes les époques.

On ne saurait se dissimuler non plus que notre tâche était

difficile : aussi avons-nous apporté, pour la remplir, une attention scrupuleuse, et un temps considérable que nous ne pensons pas avoir à regretter.

Il s'agit donc de tracer ici le résumé des améliorations, même de détail, qui ont permis aux produits céramiques de se répandre considérablement dans les conditions de variété, de perfection et de bon marché que cette industrie nous présente aujourd'hui.

Dans la fabrication des poteries, beaucoup de modifications apportées aux procédés employés à des fabrications spéciales ont été, sont ou seront, sans doute avec avantage, transportées dans des fabrications de même ordre, mais moins avancées.

Nous croyons donc, pour généraliser davantage les inventions que nous avons à constater, devoir les présenter dans l'ordre successif des opérations fondamentales qu'on retrouve dans toutes les fabrications céramiques, dans la poterie la plus commune comme dans la fabrication la plus perfectionnée, celle de la porcelaine la plus richement décorée.

Ce résumé présentera de la sorte plus de concision et plus de clarté. Nous compléterons cette étude par un examen approfondi des fabrications spéciales et des améliorations dont elles ont été l'objet. Nous trouverons ainsi l'occasion de rendre justice aux efforts de tous les établissements qui, par leur existence progressive ou leurs découvertes, ont pu rendre à l'industrie qu'ils exercent des services importants.

Mais il est un genre de produits céramiques qui, en raison de la simplicité de leur forme, de la quantité considérable qu'on en fabrique, en raison enfin de l'application des moyens mécaniques qui a été faite à leur confection, mérite d'être traité tout à fait à part : ce sont les briques, tuyaux, tuiles, carreaux, etc. L'histoire des perfectionnements apportés à leur fabrication précédera celle de la Céramique proprement dite.

Briques et objets analogues.

La fabrication des briques, des tuiles, des carreaux, est sans contredit, parmi les fabrications céramiques grossières, celle qui fut, de tout temps, le but des plus nombreux efforts.

Depuis qu'il fut démontré par expérience qu'on pouvait appliquer à cette fabrication avec de grands avantages, dans les localités où la consommation de ces divers matériaux est importante, des moyens mécaniques pour remplacer, en tout ou en partie, le travail manuel, on s'est beaucoup occupé de l'application de la mécanique au façonnage de ces produits.

Les premières machines remplissant les conditions qu'on en attendait furent celle de Hattemberg, conseiller de l'Empereur de Russie, et celle de Kinsley, des États-Unis d'Amérique, employée en France par M. Molard; la première était en activité, vers 1807, à Saint-Pétersbourg. Depuis cette époque, en Angleterre surtout, dans ces derniers temps, on a beaucoup fait varier les principes et les modes d'action des diverses machines applicables à ce genre de fabrication; bien que nous ayons à présenter ici la succession des procédés appliqués ou proposés pour le façonnage mécanique des briques, tuiles et carreaux, il nous a paru convenable, dans cet historique, de ne pas nous laisser enchaîner d'une manière absolue par l'ordre chronologique. Nous avons cru devoir, toutefois, ranger par ordre de date invariablement tous les documents qui assignent la date des divers perfectionnements proposés. Ces documents, classés méthodiquement par groupes analogues, trouveront naturellement leur place dans les notes qui accompagnent le texte; nous n'avons pas voulu non plus faire entrer indistinctement dans un même groupe les travaux exécutés en France et à l'étranger : nous avons fait deux séries parallèles pour les perfectionnements qui ont eu leur origine en France et pour ceux exécutés en Angleterre.

Briques.

Les briques sont les premiers matériaux artificiels employés par les hommes, lorsqu'ils ont bâti leurs habitations dans les terrains d'atterrissement généralement dépourvus de pierres propres aux constructions.

Les premières briques n'étaient pas cuites; mais, comme, dans cet état, elle ne convenaient guère que dans des climats plus chauds et moins pluvieux que l'Europe centrale et septentrionale, on les a généralement rendues plus consistantes et plus dures en les faisant cuire. On remarquera sans doute qu'il est assez singulier que les briques, fabriquées en grande quantité dans les siècles les plus reculés, n'aient été que très-tardivement introduites chez des peuples qui maintenant en font un si grand emploi.

Le docteur Smollett affirme que ce fut dans le IXe siècle que l'art de faire des briques a pénétré dans le Royaume-Uni; Aikin assure qu'il ne devint général que vers le XIVe siècle, époque à laquelle ces mêmes matériaux de construction furent employés en Toscane et dans d'autres parties de l'Italie.

Extraction et préparation des terres (*). — L'extraction des argiles, qui se fait ordinairement à la main, peut se faire avec avantage au moyen de la machine proposée par

(*) Les numéros mis entre parenthèses renvoient à la liste des documents réunis dans les notes. Les mêmes numéros sont placés avant l'indication des Mémoires qui permettront à ceux qui désirent plus de détails de les avoir promptement.

1°. *Préparation des terres.*

FRANCE.

1. — Machine propre à l'extraction des terres argileuses destinées à la confection des poteries, par M. Favreau, à Ivry, près Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXIII, p. 195; 27 janvier 1825.)

2. — Broyeur propre à la fabrication des briques, mortiers, etc., par M. Guéroult, à Passy. (*Brev. d'inv.*, t. LV, p. 372; 5 décembre 1839.)

3. — Travail de l'argile dans la fabrication de la tuile, par M. Champion, à Pontchartrain (Seine-et-Oise). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 172; 23 juillet 1845.)

M. Favreau, 1825 (1) : nous le citerons tout d'abord. Son idée sera certainement reprise un jour ou l'autre.

La préparation des terres est, dans la fabrication des briques, un des éléments du succès, et c'est surtout dans le mélange des argiles que le secours des machines est réellement efficace. On sait qu'il n'y a que peu de machines à briques qui n'aient pour premier travail le malaxage des terres. Nous citerons, en premier lieu, les divers cylindres adaptés devant les moules dans un grand nombre de machines, les tines à malaxer, etc., etc.

Composition (*). — La composition de la masse, c'est-à-dire la nature physicochimique de la pâte, est tellement

---

(*) 2°. *Composition des pâtes.*

FRANCE.

4. — Fabrication des briques avec le schiste. (Brongniart, *Traité des arts céramiques*, 2e édition, t. I, p. 321.)

5. — Introduction de l'anthracite dans la composition des briques, par M. William Meade. (Brongniart, *loc. cit.*)

6. — Fabrication des briques réfractaires avec un mélange de schiste, de silex cuit et de sable blanc, par M. Landrieu fils et Ce, à Anzin. (*Brev. d'inv.*, t. XXIV, p. 146; 13 juillet 1826.)

7. — Fabrication des briques en terre ferme, par MM. Conrad et Adhémar, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXVII, p. 78; 10 novembre 1827.)

8. — Briques et tuiles dites *hydrostères*, et ornements d'architecture en matière qui durcit dans l'eau et résiste à la gelée, par M. Guéroult, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXX, p. 89; 15 juin 1830.)

9. — Application de la terre de Férisy, près Melun, à la fabrication de la brique et des tuiles, par M. Éverat, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIX, p. 376; 25 mai 1840.)

10. — Briques, par M. Oriol, à Saint-Vallier (Drôme). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IV, p. 203; 2 juillet 1845.)

11. — Briques réfractaires, par M. Polonceau, à Cramans (Jura). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 125; 3 septembre 1845.)

12. — Composition de briques et creusets réfractaires, par MM. Farge, Guigne et Durieux. (5 mai 1849.)

13. — Brique réfractaire dite *infusible*, par M. Bret, à Marseille (Bouches-du-Rhône). (1er mars 1850.)

ANGLETERRE.

211. — Préparation des matières qui entrent dans la composition des briques, tuiles, etc., par M. J. Hague, à Londres. (2 juin 1820.)

212. — Combinaison de matières pour la fabrication des cornues, des

variable avec la destination de la brique, qu'il est impossible de l'indiquer autrement que d'une manière générale, et qu'il serait oiseux d'entrer dans le détail des diverses terres qui ont été soumises à l'essai. Cependant, aux limons, aux argiles figulines, aux argiles plastiques, on a joint quelques matières qui donnent des qualités nouvelles aux briques dans la composition desquelles elles entrent. Nous citerons le schiste argileux (4), broyé très-finement, qui donne les briques du Hartz; l'argile ferrugineuse du Staffordshire, sorte de kaolin impur qui ajoute aux qualités des briques de Longport, près Burslem.

Dans l'Amérique septentrionale, M. William Meade introduit avec grand succès dans la masse de ses briques de la poussière d'anthracite, si commune dans le pays (5); ces briques, après la cuisson, sont plus également cuites et plus durables. En 1827, M. Landrieu, d'Anzin, avait reconnu les avantages que le schiste ajoutait à des briques déjà de bonne qualité (6).

Formes (*). Avant de nous occuper du façonnage, c'est-à-dire des divers procédés dont on se sert pour donner

---

briques réfractaires, des creusets, etc., par Th. Spinney, à Cheltenham. (11 mai 1833.)

213. — Composition de substances propres à faire des briques, par M. J. Gibbs, à Kennington. (*Mech. mag.*, novembre 1841, p. 366; 29 août 1841.)

214. — Composition de l'argile avec d'autres matières propres à composer une pâte pour des objets variés, par M. Fontainemoreau, à Londres. (14 janvier 1843.)

(*) 3°. *Formes de briques, tuiles, etc.*

FRANCE.

14. — Mitres et faîtières économiques à la française, par M. Fougerolles, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. VI, p. 138; 31 janvier 1806.)

15. — Tuiles et briques de forme nouvelle, par M. Chaumette. (*Brev. d'inv.*, t. X, p. 84; 9 février 1813.)

16. — Tuiles et faîtières de formes et dimensions particulières, dites *tuiles à coulisses*, par M. Lorgnier, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais). (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 155; 27 avril 1813.)

17. — Pavé mosaïque, par M. Baudry jeune, à Bourth, près Verneuil (Eure). (*Brev. d'inv.*, t. II, p. 262; 9 août 1814.)

aux briques, tuiles, etc., leur forme définitive, nous devons dire deux mots des formes elles-mêmes, qu'on a si souvent

---

18. — Tuiles à double coulisse, dites *pannes*, par M. Lemaitre, à Marquise (Pas-de-Calais). (*Brev. d'inv.*, t. XVIII, p. 121; 10 juillet 1819.)

19. — Nouvelle mitre en terre cuite, par M. Chedebois, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XIX, p. 276; 4 mai 1820.)

20. — Briques dites *mallons*, par M. Bounin fils, à Roquevaire (Bouches-du-Rhône). (*Brev. d'inv.*, t. XVIII, p. 153; 9 septembre 1824.)

21. — Briques de forme et de dimensions particulières, propres à la construction des cheminées, ventouses, etc., par M. Gourlier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XX, p. 99; 19 mai 1825.)

22. — Briques de forme nouvelle, dites *briques à enclaves*, par M. Leblanc-Paroissien, à Tours (Indre-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. XXXI, p. 111; 8 juillet 1825.)

23. — Tuiles de nouvelles formes, à retroussis et agrafes, pour toute espèce de couverture, par M. Courtois, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t XLII, p. 406; 4 août 1825.)

24. — Briques et mitres de nouvelles formes, propres à la construction des cheminées, s'enclavant les unes dans les autres, par M. Courtois, à Montfort (Seine-et-Oise). (*Brev. d'inv.*, t. XX, p. 197; 18 août 1825.)

25. — Briques et tuiles à coulisses, de forme variée, s'adaptant à toute espèce de couverture, par M. Lorgnier, à Boulogne-sur-Mer. (*Brev. d'inv.*, t. XLII, p. 408; 31 août 1825.)

26. — Tuiles nouvelles pour couvertures de bâtiments, faitières, arêtiers, œil-de-bœuf, etc., par M. Ronard, couvreur à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXI, p. 169; 3 mars 1826.)

27. — Tuiles à rebords et rainures, par M. Berthaut, capitaine en retraite à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXII, p. 142; 4 août 1826.)

28. — Nouveaux modèles pour briques de construction, par M. Landrieu fils, à Anzin (Nord). (*Brev. d'inv.*, t. XXIV, p. 146; 13 juillet 1827.)

29. — Tuiles de formes nouvelles, par M. Cotto, dit *Cotte*, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXVIII, p. 159; 14 août 1828.)

30. — Tuyaux de construction de cheminées de forme et de dimension variables, par M. Gourlier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LVI, p. 436; 30 juin 1830.)

31. — Nouveaux matériaux de construction moulés, par M. Paul Descroizilles, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLVIII, p. 481; 30 janvier 1833.)

32. — Briques dites *briques dévoyées*, pour cheminées, conduits et tuyaux divers, par M. Courtois, à Issy, près Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LV, p. 374, 12 décembre 1834.)

33. — Nouvelle espèce de tuiles dites *économiques*, permettant de diminuer le nombre des tuiles employées dans une couverture ordinaire, par M. Dimoff, à Thionville. (*Brev. d'inv.*, t. LXXIII, p. 277; 22 septembre 1835.)

34. — Briques de forme perfectionnée, par M. Pierre Giraud, à Saint-Étienne. (*Brev. d'inv.*, t. LXIV, p. 352; 22 octobre 1836.)

modifiées tant en France qu'en Angleterre. Nous trouvons ainsi l'occasion de citer des noms connus par des services

35. — Carreau mosaïque, par MM. Fellot et Fériaud, à Lugny (Saône-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. LXIV, p. 353; 26 octobre 1836.)

36. — Nouvelle pierre à bâtir nommée *pierre cérame*, par M. Lesueur, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 55; 8 mai 1838.)

37. — Terres cuites pour constructions, améliorations au système Gourlier, par M. Courtat, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 254; 21 août 1838.)

38. — Construction des murs en terre cuite, quelle que soit leur épaisseur, par M. Fonrouge, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 280; 22 novembre 1838.)

39. — Matériaux nouveaux pour constructions, par M. Lefranc, à Neuilly (Seine). (*Brev. d'inv.*, t. XLVII, p. 12; 6 août 1839.)

40. — Mitre de cheminée empêchant la fumée, par M. Mohremberg, de Berlin. (*Brev. d'inv.*, t. LVI, p. 360; 28 janvier 1840.)

41. — Briques creuses pour cloisons, par MM. Mothereau et Ledreux, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LVIII, p. 292; 31 août 1840.)

42. — Briques de différentes formes, destinées à donner aux murs, sans liaison de mortier, une plus grande solidité, par MM. de Castro et Salazar, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LII, p. 146; 12 septembre 1840.)

43. — Tuiles en terre cuite, par M. Klein, à Saint-Vit (Doubs). (*Brev. d'inv.*, t. LXXIV, p. 466; 30 septembre 1840.)

44. — Tuiles en terre cuite, par M. Ruffat, à Limoux (Aude). (*Brev. d'inv.*, t. LXXV, p. 490; 23 octobre 1840.)

45. — Tuiles à coulisses pour couvertures, par M. Mamelin, à Boulogne-sur-Mer. (*Brev. d'inv.*, t. LII, p. 513; 12 novembre 1841.)

46. — Tuiles économiques, par MM. Desvignes et Raison, à Épinac (Saône-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. LXXVII, p. 507; 4 mars 1842.)

47. — Tuiles de grès vernissées ou non vernissées, par M. Chibon, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXVI, p. 457; 19 octobre 1842.)

48. — Tuiles perfectionnées, par MM. Robelin et Huguenotte, à Chazot (Doubs). (*Brev. d'inv.*, t. LXVII, p. 136; 2 mars 1843.)

49. — Tuiles à carreler en terre cuite, par MM. Creusfont et Chary, à Morlet (Saône-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. LXII, p. 443; 24 mars 1843.)

50. — Nouveau système de tuyaux de cheminée destinés à être employés tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des murs, par M. Fonrouge, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXIX, p. 324; 3 avril 1843.)

51. — Tuiles-ardoises, par M. Sénélar-Flament, à Armentières (Nord). (*Brev. d'inv.*, t. LXXI, p. 367; 15 octobre 1844.)

52. — Briques de forme nouvelle, par M. Totain, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. I, p. 223; 22 octobre 1844.)

53. — Tuiles économiques, par M. Robelin, à Courbahon (Doubs). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. II, p. 48; 20 novembre 1844.)

54. — Tuiles à recouvrement, par M. Mar-Martin, à Bourbonne (Haute-Marne). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 260; 1er mai 1846.)

considérables rendus à l'art des constructeurs. Dans l'impossibilité de les mentionner tous ici, nous distinguerons depuis Fougerolles, en 1806 (14) :

---

55. — Tuiles propres aux couvertures de bâtiments, par Mlle Camus. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 127; 14 mai 1846.)

56. — Briques applicables aux voûtes, par M. Videbout, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IV, p. 193; 9 juin 1846.)

57. — Briques pour constructions de murs à palisser sans attaches et sans treillage, par M. Berteau, à Versailles (Seine-et-Oise) (1847).

58. — Nouveau système de couvertures en tuiles, par M. Castillon, à Troyes. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 7; 12 février 1847.)

59. — Tuiles nouvelles, par M. Jolibois, à Deyviller (Vosges). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 101; 5 mars 1847.)

60. — Genre de tuiles plates, par M. Gilardoni, à Altkirch (Haut-Rhin). (7 mai 1847.)

61. — Tuiles de formes nouvelles, par M. Grandjean, à Goin (Moselle). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 179; 10 mai 1847.)

62. — Genre de tuiles nouvelles, par M. Millot, à Troyes; 29 mai 1847.

63. — Tuiles de formes nouvelles, par M. Milard, au Ménil-Saint-Père (Aube). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. X, p. 267; 27 mai 1847.)

64. — Tuiles de forme nouvelle, par M. Gilardoni, à Altkirch (Haut-Rhin). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. X, p. 271; 29 juin 1847.)

65. — Forme de tuile dite tuile *creuse avec nervure*, par M. Grandjean, à Bourdonnay (Meurthe). (17 août 1847.)

66. — Tuile dite tuile *mécanique* de Saint-Dié, par M. Ferry, à Saint-Dié (Vosges). (28 septembre 1847.)

67. — Tuile économique à rebords, par M. Fournel, à Mirecourt (Vosges). (6 octobre 1847.)

68. — Tuiles plates pour couverture avec deux rebords, par M. Buisson-Lalande, à Bordeaux. (27 novembre 1847.)

69. — Tuiles dites tuiles *embrevées*, par M. Dubosc, à Grandvillers (Oise). (19 février 1848.)

70. — Tuiles carrées, par M. Thiébault, à Rémiremont (Vosges). (3 avril 1849.)

71. — Tuiles économiques vosgiennes, par MM. Labourot et Michel, à Monthureux-sur-Saône (Vosges).

72. — Briques dites fibuliennes, par M. Eymieux, à la Garde-Adhémar (Drôme). (22 juillet 1850.)

73. — Système de tuiles dites *au beau côté dessus*, par M. Laurent, à Châtillon-sur-Seine (Côte-d'or). (29 juillet 1850.)

74. — Fabrication de *briques dallées*, par M. Hérait, à Paris. (21 septembre 1850.)

75. — Briques d'un nouveau système, par M. Amuller, à Paris. (13 janvier 1851.)

76. — Tuiles d'un système particulier, par M. Gilardoni, à Altkirch (Haut-Rhin). (21 mars 1851.)

MM.

Chaumette, 1813 (15), pour ses tuiles de formes nouvelles;

Lorgnier, 1813 (16), pour ses tuiles à coulisse;

Lemaître, 1819 (18), pour ses tuiles à double coulisse;

Bounin, 1824 (20), pour ses briques dites *mallons*;

Gourlier, 1825 (22), pour son système de tuyau de cheminée;

Courtois, 1825 (23), pour ses tuiles à retroussis et agrafes;

Ronard, 1826 (26), pour ses faîtières, arêtiers, etc.;

---

77. — Perfectionnements à la brique dite *Rabatel*, par Mme Rabatel, à Lyon. (1er juillet 1851.)

78. — Nouveau modèle de tuiles, par MM. Simon et Oudot, à Clerval (Doubs). (18 août 1851.)

79. — Système de tuiles perfectionnées, par M. Robelin, à Saint-Georges (Doubs). (20 septembre 1851.)

ANGLETERRE.

215. — Moyen de perfectionner les mitres de cheminées, par M. Wilcox, à Bristol (Sommerset). (22 mai 1810.)

216. — Nouvelles mitres de cheminées, par J. Winter, à Acton (Middlesex). (7 novembre 1820.)

217. — Nouvelle forme de tuiles pour couvertures de bâtiments, par M. H. W. Drake, à Cloyton-House (Devon.). (25 juillet 1829.)

218. — Nouvelles tuiles, nouveaux carreaux, par MM. R. Davies et R. Wilson, à Newcastle-upon-Tyne (Durham). (14 septembre 1837.)

219. — Nouvelles briques, par M. Wye-Williams, à Liverpool. (31 janvier 1842.)

220. — Nouvelles tuiles, par M. J. Scalay, à Bridgewater. (*Repert. of inv.*, mars 1843, p. 163; 3 décembre 1842.)

221. — Tuiles, briques et carreaux de nouvelles formes, par M. S. Wright, à Shelton (Stafford.). (23 janvier 1844.)

222. — Nouveau genre de briques, de tuiles et de carreaux, tuyaux en terre cuite, par M. Clayton, à Londres (Middlesex). (30 mars 1844.)

223. — Tuiles pour assainir la terre, par M. Ford, à Londres. (*Civil engeneer's journ.*, avril 1845, p. 119; 30 juillet 1844.)

224. — Briques pour assainir la terre, par MM. J. Smith et Gaerdener-Jolly, à Londres. (29 août 1844.)

225. — Briques pour tuiles, cheminées et conduites, par MM. Weary Clark et J. Reed, à Hamworthy (Dorset). (12 septembre 1844.)

MM.

Berthaut, 1826 (27), pour ses tuiles à rebord et rainures;

Landrieu, 1827 (28), pour ses briques de formes variées;

Cotto dit *Cotte*, 1828 (29), pour ses tuiles de formes nouvelles;

Dimoff, 1835 (33), pour ses tuiles dites *économiques;*

Courtat, 1835 (37), pour ses terres cuites pour construction;

Fonrouge, 1838 (38), pour ses briques à construire les murs à tuyau de cheminée;

Mothereau et Ledreux, 1840 (41), pour leurs briques creuses pour cloisons;

Mamelin, 1841 (46), pour ses tuiles à coulisses;

Chibon, 1842 (47), pour ses tuiles vernissées;

Robelin et Huguenotte, 1843 (48), pour leurs tuiles perfectionnées;

Totain, 1844 (52), pour ses briques de formes nouvelles;

Robelin, 1844 (53), pour ses tuiles économiques;

Mar-Martin, 1846 (54), pour ses tuiles à recouvrement;

Videbout, 1846 (56), pour des briques applicables aux voûtes;

Castillon, 1847 (58), pour son nouveau système de couverture en tuiles;

Jolibois, 1847 (59), pour des tuiles d'une forme nouvelle;

Grandjean, 1847 (61), pour ses tuiles de forme particulière;

Milard, 1847 (63), pour ses tuiles;

Gilardoni, 1847 (64), pour ses tuiles à recouvrement.

Façonnage (*). — Le façonnage à la main des briques,

(*) 4°. *Façonnage des briques, etc.*

FRANCE.

8o. — Moyens employés dans la confection des pavés mosaïques, par

tuiles, carreaux, ne pouvait être que difficilement amélioré, lorsque l'on songe qu'un bon mouleur peut faire 9,000 bri-

---

M. Baudry jeune, à Bourth, près Verneuil (Eure). (*Brev. d'inv.*, t. XI, p. 262; 9 août 1814.)

80 *bis*. — Machine à faire les briques, par M. Hattemberg. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XII, p. 173; 1807.)

81. — Machine avec laquelle on accélère la formation des moellons, pierres, briques, etc., par M. Cointeraux, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. IV, p. 119; 15 mai 1807.)

82. — Machine à faire les briques, par M. Kinsley. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XII, p. 177; 1813.)

83. — Machine propre à fabriquer divers objets, tels que carreaux de diverses formes, en terre cuite, coloriés par des oxydes métalliques, par MM. Denière-Matelin et Mariotte, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. IX, p. 86; 28 mars 1816.)

84. — Machine à briques, par M. Doolittle. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XVIII, p. 361; 1819.)

85. — Machines propres à la fabrication des porcelaines, faïences, terres cuites et carreaux de toutes formes, qualités et couleurs, par M. Leblanc-Paroissien, à Tours (Indre-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. XXVI, p. 40; 3 juin 1823.)

86. — Procédés de fabrication des carreaux en terre cuite, par MM. *Roux* et *Vidal*, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XV, p. 319; 24 juillet 1823.)

87. — Machine à rebattre et fouler les carreaux, par M. Pignant. (*Brev. d'inv.*, t. XVII, p. 32; 25 septembre 1823.)

88. — Fabrication perfectionnée des briques, par M. Sargent, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXIX, p. 19; 6 août 1824.)

89. — Machine propre à régulariser les carreaux sur leurs pans et à dresser leur surface, par M. Boquet, à Sèvres. (*Brev. d'inv.*, t. XX, p. 69; 28 avril 1825.)

90. — Machine propre à la fabrication des faïences, porcelaines, terres cuites et carreaux, par M. Leblanc-Paroissien, à Tours. (*Brev. d'inv.*, t. XXXI, p. 111; 8 juillet 1825.)

91. — Machine propre à faire les briques, tuiles et carreaux par compression, par M. Delamorinière, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXI, p. 60; 21 septembre 1825.)

92. — Machine à faire les briques, par M. Levasseur-Précour, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 370; 25 mars 1826.)

93. — Machine propre à faire avec économie les briques, tuiles, carreaux, par madame la baronne Gavedell-Geanny, née Reddal, en Angleterre. (*Brev. d'inv.*, t. XXIII, p. 95; 16 juin 1826.)

94. — Machine à faire des briques, par M. Cundy. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XXVI, p. 348; 1827.)

95. — Machine à fabriquer les briques à l'aide d'une presse à vis, pa M. George, à Lyon. (*Brev. d'inv.*, t. XXV, p. 296; 13 mars 1828.)

ques en un jour de douze heures de travail. On conçoit qu'une grande partie des bénéfices que cette industrie peut

---

96. — Machine à fabriquer les briques, par MM. Naudot et Cie, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIX, p. 481; 11 juin 1828.)

97. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des briques à l'aide d'une presse formée de la presse à vis et de la presse hydraulique, par M. Perpigna, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXVIII, p. 194; 12 juin 1829.)

98. — Fabrication des objets en terre cuite et briqueterie au moyen de la compression de la terre dans des moules de formes diverses, par MM. Bosq frères, Giraud et Taxil frères, à Auriol (Bouches-du-Rhône). (*Brev. d'inv.*, t. LIV, p. 339; 16 novembre 1829.)

99. — Machine propre à faire des briques, tuiles et carreaux, par M. Cartereau, à Sarcelles. (*Brev. d'inv.*, t. XXXI, p. 132; 23 avril 1830.)

100. — Machine propre à faire des briques, par MM. Champion, Favre et Janier-Dubry. (*Brev. d'inv.*, t. XLII, p. 130; 25 août 1830.)

101. — Presse à balancier propre à la fabrication des briques, tuiles, carreaux, etc., par M. Crepet fils, à Châlons (Saône-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. XXXII, p. 46; 25 novembre 1830.)

102. — Machine propre à faire les briques, par M. Aubergier, à Clermont-Ferrand. (*Brev. d'inv.*, t. XXXII, p. 158; 21 mai 1831.)

103. — Machine à profiler les briques en les fabriquant, par MM. Virebent frères, à Toulouse. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 378; 18 juin 1831.)

104. — Fabrication de carrelages en mosaïque, par M. Aubin, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXIII, p. 105; 16 août 1831.)

105. — Machine à faire les briques, par M. Terrasson-Fougères, au Theil (Ardèche). (*Brev. d'inv.*, t. LXIV, p. 214; 31 décembre 1831.)

106. — Machine à fabriquer les briques, par M. Lucas, à Rennes. (*Brev. d'inv.*, t. LXV, p. 406; 5 mai 1832.)

107. — Procédés perfectionnés servant à la fabrication des briques, par MM. Payan et Charnier, à Gap (Hautes-Alpes). (*Brev. d'inv.*, t. XXXVIII, p. 155; 5 août 1833.)

108. — Machines à faire les briques, par MM. Legent et Treille, à Estrées-Saint-Denis (Oise). (*Brev. d'inv.*, t. XL, p. 410; 30 mars 1836.)

109. — Fabrication des briques avec dessins incrustés ou en relief colorés et non colorés, par MM. Heitschlin et Gilardoni, à Altkirch (Haut-Rhin). (*Brev. d'inv.*, t. XLV; p. 418; 18 mai 1836.)

110. — Machine à confectionner les briques, carreaux, etc., par MM. Evrard et Demazures, à Valenciennes (Nord). (*Brev. d'inv.*, t. LXXIX, p. 494; 15 novembre 1837.)

111. — Machine à fabriquer les briques, par MM. Danglars et Julienne, à Rouen. (*Brev. d'inv.*, t. LXVIII, p. 17; 23 juin 1838.)

112. — Machine à faire les briques, par MM. Rémond et Gaëtan, à Orléans. (Loiret). (*Brev. d'inv.*, t. XLIII, p. 252; 27 juin 1838.)

113. — Fabrication perfectionnée des *tuiles-ardoises*, par MM. Chevreuse et Bouvert, à Metz. (*Brev. d'inv.*, t. LXIX, p. 156; 20 juillet 1838.)

procurer dépende principalement de la vigueur, de l'habileté, de la promptitude de l'ouvrier.

Le façonnage à la mécanique, au contraire, a séduit bien

---

114. — Machine perfectionnée pour mouler les briques, les carreaux et autres produits de ce genre, par M. Farjon, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIII, p. 178; 8 août 1838.)

115. — Machine à fabriquer les tuiles et les briques, par M. Lethuillier, à Rouen. (*Brev. d'inv.*, t. LI, p. 191; 5 décembre 1838.)

116. — Machine à faire les briques, par MM. Michotte et Cie, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXI, p. 459; 6 février 1839.)

117. — Machine à fabriquer les briques, par M. Carville, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXI, p. 459, et *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 40e année, p. 153; 30 mars 1839.)

118. — Presse double à fabriquer les briques, carreaux, par M. Jullat, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLVII, p. 181; 18 juin 1839.)

119. — Machines à faire les briques, par M. Maigret, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIX, p. 148; 22 mai 1840.)

120. — Presse propre à la fabrication des briques, tuiles et carreaux, par M. Rodier, à Autun (Saône-et-Loire). (*Brev. d'inv.*, t. XLIX, p. 193; 23 juillet 1840.)

121. — Fabrication des briques, tuiles et carreaux comprimés par M. F. Martin, à Besançon. (*Brev. d'inv.*, t. LXXIII, p. 453; 9 septembre 1840.)

122. — Machine à fabriquer les briques, par M. Garret, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LII, p. 283; 14 novembre 1840.)

123. — Machine propre à la fabrication des briques par un mouvement circulaire et à compression, par M. Bourbon, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LIII, p. 200; 22 janvier 1841.)

124. — Machine propre à comprimer les carreaux en terre et à les couper suivant la forme qu'on désire leur donner, par M. Carraine, à Salernes (Var). (*Brev. d'inv.*, t. LIII, p. 203; 15 février 1841.)

125. — Machine à faire les briques, par M. Kessels, de Liége. (*Brev. d'inv.*, t. LIII, p. 41; 8 mars 1841.)

126. — Appareil servant à la fabrication des briques, par M. Galesloot, à Liége. (*Brev. d'inv.*, t. LII, p. 439; 28 février 1841.)

127. — Fabrication mécanique des tuiles et des carreaux, par M. Apparuti, à Seurre (Côte-d'Or). (*Brev. d'inv.*, t. LXXVII, p. 508; 7 février 1842.)

128. — Machine à faire les briques, par M. Dognée, à Liége. (*Brev. d'inv.*, t. LV, p. 187; 29 avril 1842.)

129. — Machine propre à faire les briques, par M. Burke (Georges), de Londres. (*Brev. d'inv.*, t. LXXIX, p. 249; 7 octobre 1842.)

130. — Presse pour fabriquer les briques, par M. H. Thiérion, à Amiens. (*Brev. d'inv.*, t. LIV, p. 438; 10 novembre 1842.)

131. — Machine à faire les briques et appareil pour les cuire à four mobile, par MM. Capgras et Chanon, à Bordeaux. (*Brev. d'inv.*, t. LIX, p. 39; 21 juin 1843.)

du monde, et si tour à tour tant de mécaniciens et de manufacturiers intelligents se sont occupés de cette question, en variant les outils et les procédés, c'est qu'on a peut-être

---

132. — Machine à fabriquer les briques, par M. Collas, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LIX, p. 405; 18 novembre 1843.)

133. — Fabrication des briques et des tuiles perfectionnées, par M. Dampier, de Toare (Angleterre). (*Brev. d'inv.*, t. LIX, p. 167; 22 décembre 1843.)

134. — Perfectionnements apportés dans les machines à fabriquer les briques, par M. Nuglish, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXII, p. 197; 2 septembre 1844.)

135. — Machine à fabriquer les briques, par M. Julienne, à Rouen. (*Brev. d'inv.*, t. LXII, p. 114; 5 octobre 1844.)

136. — Machine propre au moulage des briques, par M. Legros, à Graville-l'Eure (Seine-Inférieure). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. II, p. 188; 22 novembre 1844.)

137. — Machine à mouler les briques, par M. Maillet, à Reims. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. II, p. 58; 22 novembre 1844.)

138. — Machine à mouler les briques, par MM. Huguenin et Ducommun, à Mulhouse. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. II, p. 132; 27 décembre 1844.)

139. — Machines à briques et à carreaux, par M. Bonnet, d'Apt (Vaucluse). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. III, p. 65; 28 janvier 1845.)

140. — Perfectionnements dans la fabrication des briques, par M. Darford, de Burslem (Angleterre). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. III, p. 234; 12 avril 1845.)

141. — Machine à briques et à tuiles, par M. Vercia, à Ornans (Doubs). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IV, p. 129; 29 avril 1845.)

142. — Machine à briques, par M. Hartmann, à Tourcoing (Nord). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IV, p. 145; 7 mai 1845.)

143. — Machine propre à la fabrication des tuiles, par M. Champion, à Pontchartrain (Seine-et-Oise). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 15; 26 mai 1845.)

144. — Machine à briques, par M. Lethuillier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VI, p. 45; 9 septembre 1845.)

145. — Machine à briques, par M. Legros, à Graville-l'Eure (Seine-Inférieure). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 202; 3 novembre 1845.)

146. — Perfectionnements dans les machines à fabriquer les briques, par M. Bertrand, à Elbeuf. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 72; 15 janvier 1846).

147. — Machine à briques, par M. Fairbanks, à Londres. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 74; 17 janvier 1846.)

148. — Machine à briques, par M. Legros, à la Petite-Villette, près Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 113; 16 février 1846.)

149. — Machine à briques, par MM. Hantier et Decaens, au Havre. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 225; 6 avril 1846.)

trop cherché dans le mécanisme en lui-même, dans le procédé mis en usage, la cause de l'existence précaire de la plupart des briqueteries mécaniques.

---

150. — Machine à briques, par M. Leteurnier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 180; 15 juin 1846.)

151. — Machine à briques, par Mlle Camus, à Paris. (*Brev. d'inv.*; 2e série, t. VIII, p. 87; 15 juillet 1846.)

152. — Machine à briques, par M. da Silveira, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 138; 29 septembre 1846.)

153. — Procédés de fabrication de briques, par MM. Chanou et Chevallier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 75; 30 septembre 1846.)

154. — Machines à briques et à tuiles, par M. Gouget, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 123; 9 décembre 1846.)

155. — Perfectionnements dans les machines à briques, par M. Legros, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 124; 3 mars 1847.)

156. — Procédés pour fabriquer les briques, tuiles, pannes, par M. Bouquet, à Mézières (Somme). (13 mars 1847.)

157. — Machine à fabriquer les briques et les tuiles, par M. d'Artois, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 256; 10 avril 1847.)

158. — Machine à fabriquer la brique, par M. Simon, à Deluz (Doubs). (12 avril 1847.)

159. — Machine propre à fabriquer les briques, par M. Leprince, à Paris. (20 janvier 1847.)

160. — Perfectionnements dans les machines à mouler les briques et autres objets en terre cuite de toutes formes et de toutes dimensions, par MM. Testu et Triquet. (17 juin 1847.)

161. — Procédé pour faire les briques à dessins polychromes pour pavages et revêtements, par M. Thibault, à Paris. (10 juin 1847.)

162. — Machine propre à rebattre les briques, les tuiles, les carreaux, par M. Roudier, à Vaugirard. (18 août 1847.)

163. — Machine à découper les briques par M. Castinel, à Marseille. (22 octobre 1847.)

164. — Machine propre à rebattre les briques, carreaux, etc., par MM. Mottereau et Lefebvre, à la Villette. (18 août 1847.)

165. — Machine propre à faire les briques, par M. Lambour, de Bruxelles. (28 octobre 1847.)

166. — Machine propre à fabriquer les pannes à couvrir, par MM. Carrière et Cie, à Péronne (Somme). (8 février 1848.)

167. — Système propre à fabriquer la brique ou le carreau, par M. Chavanne, à Paris. (28 juillet 1848.)

168. — Machine à pression propre à la fabrication des briques et des carreaux, par M. Lignel et Roux, à Paris. (3 août 1848.)

169. — Fabrication des briques et poteries tubulaires, par M. Borie, à Paris. (28 octobre 1848.)

170. — Machines propres à la fabrication des briques dites *tomettes* et *moel-*

L'un de nous a fait, il y a douze ans, sur la demande de M. Brongniart, un travail sur ce sujet. Nous transcrivons

---

lons, par M. Montagut, à Eyguières (Bouches-du-Rhône). (6 janvier 1849.)

171. — Machines à briques, par M. Leblanc, à Apigné (Ille-et-Vilaine). (10 avril 1849.)

172. — Perfectionnements dans la fabrication des briques et des carreaux, par M. Hart, à Paris. (18 mai 1849.)

173. — Application directe de la vapeur à la fabrication des briques, tuiles et carreaux, par M. Lloyd et Gouin, à Paris. (17 juillet 1849.)

174. — Fabrication des briques sans cuisson, par M. Lamy, à Pont-sur-Yonne (Yonne). (3 septembre 1849.)

175. — Moyens de fabriquer les briques, tuiles, carreaux, etc., par MM. Goujet et Jourdan, à Paris. (17 décembre 1849.)

176. — Mode nouveau de fabrication des tuiles, par M. Maître, à Thiefrain (Aube). (15 avril 1850.)

177. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des briques, tuiles, carreaux et autres objets de terre, par M. Merle, à Paris. (6 mai 1850.)

178. — Fabrication des ouvrages en terre cuite incrustée en terre de couleur, par MM. Fichet et Boniface, à Vaise (Rhône). (24 juin 1850.)

179. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des briques, tuiles et carreaux, par M. Mallé, à Paris. (16 août 1850.)

180. — Machine destinée à presser et tailler les briques et les carreaux d'un seul coup de balancier, par M. Brochard, à Bourges. (20 septembre 1850.)

181. — Machine à mouler les briques, par M. Julienne, à Paris. (4 novembre 1850.)

182. — Fabrication des objets en terre cuite, tuiles, carreaux, etc., par M. Benoît aîné, à Paris. (11 décembre 1850.)

183. — Perfectionnement dans la fabrication des tuiles, par M. Beadon, de Londres. (22 mai 1851.)

184. — Nouvelle fabrication de briques, par M. Dupont, à Frossay, près Paimbœuf (Loire-Inférieure). (21 juin 1851.)

185. — Système de fabrication des briques, tuiles, etc., par M. Josson, d'Anvers (Belgique). (10 juillet 1851.)

186. — Perfectionnements apportés aux machines à fabriquer les briques, tuiles, carreaux et tuyaux, par M. Saunders, de Londres. (4 août 1851.)

187. — Presse perfectionnée à l'usage de la fabrication des tuiles, par M. Beuchon, de Clerval (Doubs). (23 août 1851.)

188. — Fabrication et cuisson des briques de toutes formes et de toutes dimensions, par M. Geswein, de Constadt (royaume de Wurtemberg). (9 septembre 1851.)

189. — Modes de fabriquer des briques en terre de trois espèces différentes, par M. Oudin-Derry. (26 septembre 1851.)

ANGLETERRE.

226. — Machine propre à faire les briques, par M. Deyerlein, à Londres. (22 mars 1810.)

ici, presque sans modification, les réflexions auxquelles, dès cette époque, nous avions été conduits. Bien que les

---

227. — Machine à fabriquer les briques, tuiles et carreaux, par M. J. Hamilton, à Dublin (Irlande). (24 et 28 février 1813.)

228. — Fabrication des briques par machine, par M. J. Shaw, à Londres (Middlesex). (21 juin 1820.)

229. — Machine pour faire les briques et les sécher à la vapeur, par M. W. Leathy. (11 novembre 1824.)

230. — Nouvelle machine pour faire les briques, par MM. W. Choice et R. Gibson, à Londres. (27 avril 1826.)

231. — Machine à faire les briques, par M. Cundy. Traduit par M. Saint-Amans. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 26e année, p. 348; 1826.)

232. — Machines et procédés pour fabriquer les briques, par MM. W. Mencke, à Peckham (Surrey). (11 août 1828.)

233. — Machine à faire les briques, par M. Cowderoy, à Londres. (2 novembre 1829.)

234. — Fabrication des tuiles, briques, carreaux décorés de divers dessins, par M. S. Wright, à Summerhill (Northumberland). (26 janvier 1830.)

235. — Machine pour faire les briques, tuiles, carreaux, etc., par M. R. Stevinson, à Cobridge (Stafford). (6 mars 1830.)

236. — Machines à faire les briques, par M. H. Devenoge, à Londres. (8 mai 1830.)

237. — Machine à faire les briques, par M. S. R. Backewell, à Londres. (18 août 1830.)

238. — Nouvelle fabrication de briques, tuiles, carreaux, mitres de cheminées, par M. J. Chadley, à Londres. (13 septembre 1830.)

239. — Briques et carreaux applicables aux fours à sécher les grains, par M. H. Pratt, à Bilson (Stafford). (11 novembre 1830.)

240. — Fabrication des tuiles, carreaux, etc., par machine, par MM. J. J. Clarck et J. Nash, à Marketraven (Lincoln). (13 avril 1832.)

241. — Fabrication perfectionnée pour couvrir les édifices et autres usages, par M. R. Beart, à Goodmanchester (Huntingdon). (25 mai 1833.)

242. — Machine pour faire les briques, par M. J. B. Pleney, à Londres. (22 octobre 1834.)

243. — Machine à faire les briques, par M. R. Beart, à Goodmanchester (Huntingdon). (23 décembre 1834.)

244. — Machine à mouler et former les briques, par M. E. Jones, de Birmingham (Warwick). (10 août 1835.)

245. — Fabrication de briques, tuiles et carreaux, par M. le marquis de Tweddale, à Londres. (9 décembre 1836.)

246. — Machine à faire les briques, par M. Miles Berry, à Londres. (27 avril 1837.)

247. — Machine pour faire les briques et autres objets de terre cuite, par M. R. Roe, à Everton (York). (17 juin 1837.)

mécanismes proposés aient augmenté considérablement, bien que les détails techniques des machines aient été

248. — Perfectionnement dans la fabrication des briques, par MM. Parry et Laveleye, à Londres. (25 janvier 1838.)

249. — Machine à faire les briques, tuiles et carreaux, par M. le marquis de Tweddale, à Londres. (*Rep. of arts;* avril 1839, p. 193; 1er août 1838.)

250. — Machine propre à préparer l'argile propre à faire les briques, par M. J. White, à Londres. (12 novembre 1839.)

251. — Perfectionnements dans la fabrication des briques, etc., par M. Child, à Londres. (4 janvier 1841.)

252. — Procédé pour fabriquer les briques, par MM. R. Cook et Cunningham, à Johnstone, près Glasgow. (*Mech. mag.;* octobre 1841, p. 301.)

253. — Machine pour fabriquer les briques, par M. J. Gibbs, à Kennington. (*Mech. mag.;* novembre 1841, p. 366; 29 avril 1841.)

254. — Perfectionnement dans la fabrication des briques, par M. A. Macnab, à Paisley. (*Rep. of pat. inv.;* décembre 1841, p. 321.)

255. — Procédé de fabrication des briques, tuiles, etc., par M. J. Ainslie, à Redheugh. (2 mai 1841.)

256. — Perfectionnement dans la fabrication des briques, par M. E. Welch, à Liverpool. (20 septembre 1841.)

257.— Perfectionnement dans la fabrication des briques, par M. W. Irving, à Londres. (*Civil engeneer's journ.;* janvier et février 1842, p. 8 et 61; 7 décembre 1841.)

258. — Fabrication des briques perfectionnées, par M. J. Hunt, à Londres. (31 janvier 1842.)

259. —Fabrication des briques, tuiles, par M. C. Smith. (17 novembre 1842.)

260. — Fabrication des briques, tuiles et carreaux, par M. Etheridge, à Finsbury. (3 décembre 1842.)

261. — Appareil à fabriquer les briques, tuiles et carreaux, par M. J. Kirby, à Banbury (Oxford). (*Lond. Journ. of arts;* décembre 1843, p. 330; 26 janvier 1843.)

262. — Perfectionnements dans la fabrication des briques, tuiles et carreaux, par MM. N. Betts et W. Taylor, à Ashford (Kent). (*Lond. Journ. of arts;* février 1844, p. 31; 8 mars 1843.)

263. — Fabrication des briques employées dans les cheminées, par M. Moon, à Londres. (*Mech. mag.;* décembre 1843, p. 431; 25 avril 1843.)

264. — Machine propre à faire les briques et les tuiles, par M. Th. Forsyth, à Salford (Lancaster). (*Rep. of pat. inv.;* janvier 1844, p. 16; 1er juin 1843.)

265. — Procédé de séchage des tuiles, briques, etc., par M. Ainslie-Farmer, à Redgheuh, près Dalkeuth. (30 septembre 1843.)

266. — Fabrication des briques, tuiles, etc., par M. W. Basford, à Burslem (Stafford). (20 janvier 1844.)

267. — Machines pour mouler l'argile et les autres matières plastiques, par MM. Bayley-Denton, à Londres. (*Rep. of pat. inv.;* février 1845, p. 95; 18 avril 1844.)

changés, les conclusions que nous déduisions alors de nos études ne sauraient être modifiées. (*Traité des arts céramiques*, t. Ier, p. 324.)

---

268 — Machine pour fabriquer et comprimer les briques, tuiles, carreaux, etc., par M. W. Hodson, à Kingston-upon-Hull (*Civil engeneer's journ.*; novembre 1844, p. 609; 18 avril 1844.)

269. — Fabrication des briques, tuiles en matière plastique, par M. H. Holmes, à Derby. (15 mai 1844.)

270. — Fabrication de briques, tuiles et carreaux, par M. W. Norby, à Ipswich. (*Rep. of pat. inv.*; mars 1845, p. 150; 24 juin 1844.)

271. — Appareils pour la fabrication des tuiles et des briques, par M. Ainslie, à Redgheuh (Northumberland). (*Rep. of pat. inv.*; octobre 1845, p. 231; 15 mars 1845.)

272. — Fabrication des briques et des tuiles, par M. R. Beart, à Goodmanchester. (*Rep. of pat. inv.*; janvier 1846, p. 14; 24 mai 1845.)

273. — Machines et appareils pour fabriquer les briques et les tuiles, par M. A. Hall, à Coxackie (Amérique). (2 octobre 1845.)

274. — Machines pour la fabrication des tuiles et autres objets en terre cuite, par M. N. Benson, à Haydon-Bridge (Northumberland). (*Lond. Journ. of arts*; octobre 1846, p. 193; 15 janvier 1846.)

275. — Machine propre à faire des briques, tuiles, carreaux, ornements en terre cuite, etc., par M. J. Hastings, au Havre (France). (30 janvier 1846.)

276. — Perfectionnement dans la fabrication des poteries, des briques; machine pour fabriquer les briques, par M. J. Ainslie, à Alperton. (31 mars 1846.)

277. — Fabrication perfectionnée des briques, mitres, etc., par M. Carter-Stafford-Percy. (*Lond. Journ. of arts*; mai 1847, p. 264; 2 juin 1846.)

278. — Fabrication des tuiles, briques, carreaux, par M. Garrett, à Stoke-upon-Trent (Stafford). (21 juin 1846.)

279. — Fabrication des briques et tuyaux et autres objets en terre cuite, par MM. Ransome et Crabb-Blair-Warren. (*Lond. Journ. of arts*; avril 1847, p. 171; 6 juillet 1846.)

280. — Machines propres à faire les briques et autres objets en matière plastique; par M. A. Fontainemoreau, à Londres. (3 septembre 1846.)

281. — Fabrication des briques, tuyaux et autres objets analogues, par M. H. Franklin, à Marstone-Mortain (Bedford). (*Lond. Journ. of arts*; mai 1847, p. 246; 17 septembre 1846.)

282 — Machine ou appareil pour faire les briques, par M. J. Farnsworth, à Sheffield. (8 octobre 1846.)

283. — Machines pour fabriquer les briques et pour les cuire, par M. Stafford-Percy, à Manchester. (*Rep. of pat. inv.*; janvier 1848, p. 19; 29 avril 1847.)

284. — Fabrication des briques et des pipes, par M. J. Schertchey, à Austey (Leicester). (*Mech. mag.*; janvier 1846, p. 20; 30 juin 1848.)

Nous avons dit que deux ouvriers, un mouleur et son petit porteur, pouvaient faire en un jour 9,000 briques :

---

285. — Machine à fabriquer les briques et les tuiles, par M. J. Hart, à Londres. (*Mech. mag.*; mai 1849, p. 430; 2 novembre 1848.)

286. — Machines et appareils pour fabriquer les briques, les tuiles, etc., par MM. Whaley et Ashton-Lightoller, à Chorley (Lancaster). (*Mech. mag.*; novembre 1849, p. 449; 3 mai 1849.)

287. — Fabrication de tuiles, carreaux, etc., par M. Bernett-Burton, à Londres. (*Civil engeneer's journ.*; janvier 1850 p. 12; 7 juin 1849.)

288. — Préparation de l'argile et fabrication des briques, par M. N. Morris, à Londres. (*Rep. of pat. inv.*; juin 1850, p. 358; 2 novembre 1849.)

289. — Perfectionnement dans la fabrication des briques, des tuiles, par M. Grimsley, à Oxford. (10 décembre 1849.)

290. — Nouveau système de la fabrication des briques, tuiles et carreaux, par M. H. Roberts, à Londres. (*Journ. of arts*; juillet 1850, p. 389; 15 décembre 1849.)

291. — Perfectionnement des machines propres à faire les briques, les tuiles et autres objets, par M. H. Dorning, à Kersley, près Bolton (Lancaster). (*Mech. mag.*; juillet 1850, p. 18; 3 janvier 1850.)

292. — Perfectionnement des machines à fabriquer les briques, par M. Gilbert-Elliot, à Blisworth (Northampton). (*Lond. Journ. of arts*; juin 1850, p. 317; 27 avril 1850.)

293. — Fabrication des briques, tuiles, etc., par M. R. Beart, à Goodmanchester. (*Mech. and engeneer's journ.*; mai 1851, p. 262; 10 octobre 1850.)

294. — Machine pour fabriquer les briques, les tuiles, etc., par M. J. Ainslie, à Sydenham (Kent). (*Mech. mag.*; juin 1851, p. 458; 30 novembre 1850.)

295. — Perfectionnements dans la fabrication des briques, etc., par M. J. Borie, à Paris. (*Rep. of pat. inv.*; août 1851, p. 80; 30 novembre 1850.)

296. — Fabrication perfectionnée des briques, des tuiles et autres objets, en matière plastique, par M. J. Hart, à Londres. (*Mech. mag.*; septembre 1851, p. 258; 17 mars 1851.)

297. — Perfectionnements dans la fabrication des briques, tuiles, carreaux, etc., par M. J. Workmann, à Stamford-Hill (Middlesex). (*London, Journ. of arts*; mars 1852, p. 194; 31 juillet 1851.)

298. — Nouvelle machine à fabriquer les briques, par MM. J. Nasmith, à Patricoft (Lancaster) et Herbert-Minton, à Stoke-upon-Trent (Stafford). (*Mech. mag.*; novembre 1851, p. 377; 26 août 1851.)

299. — Nouvelles machines à fabriquer les briques, par M. Imray, à Liverpool. (*Mech. mag.*; mars 1852, p. 217; 4 septembre 1851.)

300. — Nouvelles machines pour la fabrication des briques, tuiles, tuyaux, carreaux, etc., par M. Pimlott Oates, à Litchfield (Stafford). (*Mech. mag.*; avril 1852, p. 316; 9 octobre 1851.)

301. — Perfectionnements dans la fabrication des briques, etc., par M. Adcock, à Londres. (23 octobre 1851.)

302. — Nouveaux procédés de fabrication des briques, tuiles, carreaux et

n'en supposons que 6,000, mais à la condition qu'elles soient bien faites; il est difficile que telle machine qu'on voudra, fît-elle dix fois plus de briques dans le même temps, n'égale pas les frais qu'entraîneraient les vingt ouvriers supposés, et même qu'elle ne les surpasse pas bientôt, pour produire, dans le même temps, une si grande quantité de briques : ne faut-il pas, en effet, compter le prix considérable d'une machine qui fait tout, et par conséquent l'intérêt de ce capital, son entretien annuel, les réparations considérables qu'elle exige de temps à autre, les inconvénients qui résultent de son chômage, les ouvriers nécessaires pour la conduire, enfin le moteur puissant qui doit lui faire faire toutes ses opérations?

Les briques, à moins qu'elles ne se fabriquent dans un port de mer, sur les bords d'un cours d'eau navigable ou d'un canal, ne peuvent être transportées fort loin sans que les frais du transport viennent augmenter leur prix au delà des limites admissibles. Le voisinage à trois ou cinq myriamètres est le seul rayon qu'elles puissent parcourir par les voies de transport ordinaires dans les pays les plus favorisés.

Et, d'ailleurs, une machine bien faite et bien complète doit, pour payer les frais d'établissement, d'entretien, fabriquer considérablement, et alors il faut une immense exploitation de terre, des aires ou hangars très-étendus pour mettre en séchage, à l'abri de la pluie, ces innombrables produits. Or, en supposant qu'elle ait surmonté tous ces embarras, alors elle aura tant produit, qu'elle verra bientôt encombrés tous ses canaux d'écoulement : le chômage est nécessaire, et viennent avec lui toutes les pertes qu'il entraîne à sa suite.

Il faut donc une réunion bien rare de circonstances favo-

---

autres objets en terre cuite, par M. Beswich, à Timstall (Stafford). (*Mech. mag.*; mai 1852, p. 379; 6 novembre 1851.)

303. — Machine propre à fabriquer les briques, etc., par M. Burstall, à Edgbaston (Warwick). (*Mech. mag.*; juin 1852, p. 476; 1er décembre 1851.)

rables, pour qu'une briqueterie fondée sur l'emploi d'une grande et bonne machine, applicable en même temps à la fabrication des tuiles et des carreaux, soutienne la concurrence d'un briquetier qui, sans presque aucune dépense, avec sa femme et ses enfants, avec le secours de quelques ouvriers ambulants qui viennent lui offrir leurs bras dans un temps convenable, peut faire, dans la saison, près de deux millions de briques.

Ces considérations expliquent le petit nombre des briqueteries à la mécanique qui ont pu prolonger leur existence au delà des années de l'emploi des fonds d'établissement; néanmoins, l'agglomération d'usines nouvelles dans un pays qui n'aurait pas de telles briqueteries, une ouverture particulière d'écoulement dans un port de mer, par des routes ou des canaux nouvellement établis, enfin des constructions immenses en briques près d'une ville où la main-d'œuvre est chère, telles sont les circonstances favorables qui peuvent donner à une machine bien faite et bien établie une supériorité réelle et durable sur la fabrication à la main; mais le succès, en général, nous paraît indépendant des principes sur lesquels est basé le mode d'agir de la machine. N'oublions pas aussi qu'on a vu périr beaucoup d'établissements, et de ceux auxquels une prospérité prolongée paraissait acquise, soit par suite de désordre, soit par un manque de ce que nous appellerons *sens industriel.*

Ces motifs nous engagent à la plus grande réserve dans l'appréciation des mécanismes proposés pour la fabrication des briques, tuiles, carreaux, etc., et c'est en partant de cette idée que nous avons été conduits à classer, sous forme de documents rangés par ordre de date, les machines à briques dont nous avons eu connaissance.

Nous ne parlerons ici que des principales dispositions mécaniques employées ou proposées, toutes les autres étant mentionnées dans les notes qu'on pourra consulter au besoin et qui renvoient aux textes originaux.

Parmi les procédés mécaniques employés à la fabrication des briques, des tuiles, des carreaux, les uns se bornent à battre fortement la terre, les autres à mouler les briques par une puissante pression, d'autres à exécuter toutes les opérations du façonnage, depuis le mélange et le malaxage des pâtes jusqu'au transport des briques sur l'aire de séchage : les uns n'ont été que de simples projets, pour lesquels on a cependant demandé des brevets d'invention; d'autres, qui ont été mis en pratique, furent bientôt abandonnés, après trois à quatre ans d'exercice, pour un motif ou pour un autre. Le résumé que nous devons faire des travaux dont les briques ont été l'objet exige que nous disions au moins quelques mots de ces diverses machines.

On trouve, dans un article très-lucide inséré dans la troisième livraison du tome II du *Portefeuille industriel du Conservatoire des Arts et Métiers*, une division très-simple de ces machines d'après le principe fondamental sur lequel reposent leur construction et leur effet; nous adopterons ici, comme l'a fait M. Brongniart, la même classification.

En dernière analyse, on a proposé de faire mécaniquement les briques, tuiles, carreaux, etc., etc. :

1°. Par des machines imitant le travail à la main;

2°. Par des machines opérant le moulage par un mouvement de rotation continu;

3°. Par des machines qui font le moulage avec un moule qui découpe;

4°. Par des machines qui font le moulage au moyen d'une filière et qui découpent ensuite, soit avec un couteau, soit avec un fil.

I. Les machines imitant le moulage à la main se composent d'un cadre en fonte auquel on imprime un mouvement continu, ou bien un mouvement de va-et-vient par des combinaisons mécaniques plus ou moins ingénieuses : dans la première partie de sa course, le moule se remplit en passant sous la trémie qui contient la terre; dans la se-

conde partie, il passe sous une pièce qui exerce la pression nécessaire, et, dans la troisième partie, il déborde la plaque de fond pour arriver sous un *poussoir* qui fait sortir la brique du moule et opère le démoulage; puis l'opération se renouvelle et se répète indéfiniment.

Parmi les machines de cette espèce on peut citer, depuis celle de Kinsley (82) publiée dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XII, p. 177 :

1°. Celle de M. Delamorinière, 1825 (91);

2°. Celle de M. Carville, d'Issy près Paris, 1840 (117);

3°. Celle de M. Thiérion, d'Amiens, 1842 (130).

II. Les machines qui font le moulage par un mouvement de rotation continu sont tout à fait analogues aux précédentes; seulement, au lieu d'un moule, on en emploie plusieurs qui sont disposés, tantôt sur un plateau circulaire tournant autour d'un axe vertical, tantôt sur la face d'un cylindre tournant autour d'un axe horizontal.

Parmi les machines à plateaux nous citerons :

1°. Celle des environs de Washington, communiquée par M. Doolittle, 1819 (84);

2°. Celle de M. Levasseur-Précourt, 1826 (92).

Un lourd rouleau de fonte commence la compression; elle s'achève lorsque les moules remplis de terre passent entre deux plaques de tôle qui ne sont pas tout à fait parallèles.

Le démoulage s'exécute immédiatement après la compression, à l'aide d'un refouloir qui agit de haut en bas et dont le mouvement doit coïncider exactement avec le passage des moules au-dessous de lui. Les moyens d'obtenir cette simultanéité d'action si importante sont ingénieux et très-simples.

Les briques sont reçues, aussitôt après leur démoulage, sur des planchettes conduites par des plans inclinés formant une bande sans fin, dont l'axe est perpendiculaire à celui de la machine; en sorte que les briques sont con-

duites jusque sur la brouette de l'ouvrier qui les porte au séchoir.

Des appendices, dont il est facile de se faire une idée, saupoudrent de sable les surfaces métalliques des parties de la machine qui compriment et moulent les briques; la chaîne sans fin chargée des moules vidés par le démoulage, en passant pour revenir prendre d'autre terre à briques, traverse un bac rempli d'eau; un balai de bouleau placé dans ce bac nettoie toutes les parties des moules sur lesquelles l'argile des briques aurait pu rester adhérente.

3°. Celle de MM. Champion, Favre et Janier-Dubry, à Besançon, 1830 (100);

Parmi les machines à cylindre, on citera :

1°. La machine de Mme la baronne Gavedell-Geanny, 1826 (93);

2°. Celle de MM. Naudot et Cie, 1828, à Sainte-Colombe près Provins (96);

3°. Celle de M. Cartereau, 1829 (99).

Lorsqu'on se sert des plateaux tournants, c'est, en général, par des systèmes de leviers ou de plans inclinés, que la brique est démoulée.

Lorsqu'on se sert de cylindres, les moules ont un fond muni d'une queue, et un mécanisme particulier pousse la queue pour chasser la brique hors du moule lorsqu'elle arrive au point le plus bas de sa course.

III. Les machines qui font le moulage avec un moule qui découpe diffèrent des précédentes en ce que la terre doit être préparée préalablement en nappe d'une épaisseur convenable; le moule tombe sur cette nappe avec une pression suffisante pour agir comme emporte-pièce.

Parmi ces machines nous avons remarqué :

1°. Celle de M. Cundy (94), publiée en 1827 en France par M. Saint-Amans;

2°. Celle de M. Virebent, de Toulouse, 1831 (103). Mais disons tout de suite que cette dernière a principalement

pour but d'exécuter par pression divers ornements d'architecture : sous ce rapport elle appartient à la plastique; elle paraît fonctionner avec avantage.

IV. Les machines qui font le moulage par une filière sont, en général, composées ou d'un piston qui pousse la terre par petites portions, qui la presse et qui l'oblige à se mouler en passant par le trou de la filière, ou d'un piston qui pousse la terre en bloc et la fait sortir de la filière en prismes d'une forme voulue; dans les deux cas il faut, soit un couteau, soit un fil de laiton, pour couper les briques d'épaisseur et l'une après l'autre.

Nous citerons deux machines de cette espèce :

1°. Celle de Hattemberg (80 *bis*), consignée déjà dans ce Rapport;

2°. Celle de M. George, de Lyon, 1828 (95).

C'est sur le même principe qu'ont été construites les machines à faire les tuyaux dont nous nous occuperons plus loin.

Une machine bien établie, celle de M. Terrasson-Fougères, du Theil (Ardèche), 1831 (105), ne rentre complétement dans aucune des catégories précédentes; elle fait le moulage sans moule et découpe dix, vingt, trente ou même quarante briques à la fois, sans couteau ni emporte-pièce.

Si la fabrication des briques par les procédés mécaniques a donné lieu, chez nous, à des méthodes nombreuses et variées, des machines plus nombreuses encore ont été construites ou proposées en Angleterre pour augmenter les bénéfices du briquetier; et là, comme ici, c'est aux causes que nous avons énumérées qu'il faut attribuer et le nombre de ces essais et l'absence de réussite prolongée.

De l'autre côté de la Manche, cependant, déjà depuis de longues années des hommes éminents avaient ouvert les yeux sur les chances défavorables offertes par les machines à briques, même les mieux construites, et M. Aikin, dans

son Rapport à la Société des Arts et Manufactures (1830 et 1832, t. XLVIII, p. 494), avait dit positivement qu'en supposant seulement 5,000 briques faites à la main par un ouvrier ordinaire, l'idée de les fabriquer avec une machine compliquée, nécessitant souvent des réparations importantes, ne pourrait conduire qu'à des spéculations ruineuses, même en Angleterre, où les briques représentent la majeure partie des matériaux de construction.

La liste des patentes prises pour cet objet, que nous avons placée plus haut (p. 504), donne une preuve évidente que nos voisins d'outre-Manche ont encore poussé plus loin que nous cette fièvre de l'application de la mécanique à l'art du briquetier, et qu'ils ne paraissent pas vouloir s'arrêter sur la pente qui les entraîne.

Pour terminer ce sujet, nous mentionnerons les machines établies et combinées par M. Boquet, 1825 (89), et M. Carraine, 1841 (124) : elles servent à dresser les carreaux sur leurs pans et à polir leur surface. Puis, pour ne plus revenir sur les carreaux, nous citerons, parmi les fabricants français, ceux qui paraissent avoir obtenu dans ce genre les résultats les plus satisfaisants, à en juger par les échantillons que possède le Musée céramique de Sèvres ; ce sont :

M. L'Hote, à Montereau, pour ses carreaux rouges aussi durs que le grès, avec des ornements incrustés parfaitement au niveau du fond rouge, sans aucune saillie ;

M. Julien, à Orléans, en 1819 et 1823, pour ses carreaux de deux couleurs qui, par leur ajustement, forment des carrelages de mosaïque ;

M. Matelin, à Orléans, en 1823, pour ses carreaux faits à la mécanique, rouges avec ornements noirs incrustés un peu saillants sur le fond ;

M. Courtat, en 1823, pour ses carreaux avec ornements incrustés ;

MM. Leblanc-Paroissien et Cie, à Saint-Cyr, près Tours,

pour leurs carreaux faits à la mécanique avec une grande précision, et quelquefois marbrés de diverses couleurs.

Nous avons déjà cité M. Bounin, 1824 (20), pour ses mallons; le procédé qu'il emploie permet d'obtenir une découpure exacte et la formation sur leur bord d'une rainure qui facilite l'introduction du ciment, et donne au carrelage la plus grande solidité, tout en laissant les lignes de réunion si peu sensibles qu'on nierait la présence du mortier.

Mais c'est surtout en Angleterre qu'on a repris avec le plus de succès la fabrication des carreaux incrustés. La manufacture de M. Minton, entre autres, à Stoke-upon-Trent, dans le Staffordshire, fait, avec une pâte jaune de paille, fine et dure comme du jaspe, non-seulement des carreaux, mais des plates-bandes ornées d'incrustations de deux couleurs. Le Musée céramique de Sèvres renferme de nombreux spécimens de cette fabrication, et notamment une plate-bande à feuilles de vigne d'un vert foncé, présentant les nervures et les bords d'un noir violâtre.

Cuisson des briques (*). — La cuisson des briques au moyen de la houille comme combustible, si rapide, d'une

---

(*) 5°. *Séchoirs et cuisson.*

FRANCE.

190. — Séchoirs pour les briques, par M. Jourdain, de Bercy (Seine). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VIII, p. 222; 5 septembre 1848.)

191. — Four à cuire la brique et la tuile, par M. Singer, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. V. p. 156; 18 janvier 1805.)

192. — Four à cuire les briques, par M. Bonnet, à Apt (Vaucluse). (*Brev. d'inv.*, t. VI, p. 256; 18 juillet 1806.)

193. — Four propre à la cuisson des mitres, par M. Maréchal, à Saveignies (Oise). (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 304; 24 septembre 1813.)

194. — Four propre à la cuisson des briques, tuiles et carreaux, par M. Saint-Cricq-Cazeaux, à Creil (Oise). (*Brev. d'inv.*, t. XXV, p. 66; 18 janvier 1823.)

195. — Fours à cuire la brique, chauffés avec de la houille, par M. Martin et Dumas, à Salle (Gard). (*Brev. d'inv.*, t. XV, p. 234; 8 février 1823.)

196. — Four à briques, par M. Perpigna, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXVIII, p. 194; 12 juin 1829.)

197. — Four à cuire la brique, par MM. Guillemard et Philippe, à Bolbec. (*Brev. d'inv.*, t. XL, p. 448; 25 avril 1829.)

si grande économie, employée dans l'Angleterre, dans la Flandre, dans la Hollande, devait être peu perfectionnée; on sait avec quelle habileté, avec quelle adresse les *mains*

---

198. — Four économique propre à cuire la brique, les tuiles, etc., par M. Cartereau, à Sarcelles. (*Brev. d'inv.*, t. XXX, p. 373; 27 janvier 1831.)

199. — Four à cuire la brique au moyen de l'anthracite crue, par MM. Delminique et Laurançon, à Eybens (Isère). (*Brev. d'inv.*, t. XL, p. 327; 5 décembre 1834.)

200. — Four à cuire le plâtre, la chaux, la brique, par M. Jean (Benoît), à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XL, p. 133; 9 septembre 1836.)

201. — Cuisson des briques au moyen de l'anthracite, par M. Delminique, à Eybens (Isère). (*Brev. d'inv.*, t. LXX, p. 497; 26 septembre 1839.)

202. — Four à briques de forme cylindrique, par M. Bonnet (Antoine-Louis), à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LI, p. 235; 4 juin 1840.)

203. — Four servant à cuire la brique et la chaux, par M. Cabaret, à Rethel (Ardennes). (*Brev. d'inv.*, t. LVIII, p. 344; 31 août 1840.)

204. — Four à vapeur propre à cuire les briques et autres objets, par M. Meltzer, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXVI, p. 468; 10 mai 1841.)

205. — Four mobile pour cuire les briques, par MM. Capgras et Chanon, à Bordeaux. (*Brev. d'inv.*, t. LIX, p. 39; 21 juin 1843.)

206. — Four à briques, par M. Champion, à Jouars-Pontchartrain (Seine-et-Oise). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VI, p. 165; 21 mars 1846.)

207. — Cuisson des briques par feu continu et par superposition, par M. Testu, à Paris. (15 mars 1847.)

208. — Four mobile à fond mobile, continu et à chaleur concentrée, destiné au séchage et à la cuisson des briques, tuiles, carreaux, par M. Carville, etc. (17 mars 1847.)

209. — Système propre à cuire le plâtre, la chaux, la brique, par M. Breuille, à Paris. (5 mars 1849.)

210. — Perfectionnements apportés au séchage et à la cuisson des briques, par M. Boote, à Londres. (15 décembre 1849.)

ANGLETERRE.

304. — Nouvelle construction de fourneaux pour cuire les briques, par M. W. Rhodes. (20 novembre 1824.)

305. — Four pour cuire les briques, par M. J. Gibbs, à Kennington. (*Mech. mag.*; novembre 1841, p. 366; 29 août 1842.)

306. — Fours pour cuire les briques, par M. Stafford-Percy. (*Rep. of pat. inv.*; janvier 1848, p. 19; 29 août 1847.)

307. — Four pour cuire les briques, les tuiles, etc., etc., par M. W. Swain, à Pembridge (Hereford). (*London, Journ. of arts*; fév. 1849, p. 30; 18 juillet 1848.)

308. — Four à cuire les briques, par M. Beswick, à Timstall (Stafford). (*Mech. mag.*; mai 1852, p. 379; 6 novembre 1851.)

de briqueteurs arrivent à cuire un massif d'environ 90 mètres cubes, formés de 4 à 500 mille petits prismes de terre friable, espacés entre eux pour donner issue aux gaz combustibles. L'expérience est le seul guide à consulter, et les perfectionnements auxquels elle conduit ne sont pas décrits par ceux qui les obtiennent.

La méthode dite des *fours en champs*, ou *in clamps* en anglais, n'est pas la seule qui soit employée pour cuire les briques au moyen de la houille; on les a cuites encore et on les cuit même aujourd'hui dans des fours fermés, dont la forme a varié considérablement, à peu près suivant le caprice du fabricant. Aussi toutes les fois qu'on s'est servi de fours fermés, quelle que soit la nature des combustibles, on a trouvé dans les appareils de cuisson les dispositions les plus différentes. En général, ces constructions, coûteuses par elles-mêmes, ne s'appliquent guère qu'à la confection des briques réfractaires, dont la valeur permet de couvrir les frais plus considérables de cuisson entraînés par des appareils fermés.

On trouverait parmi ces appareils tantôt des fours cylindriques ou rectangulaires, tantôt des fours à alandiers, tantôt enfin des fours à un seul ou plusieurs étages. Nous ne pouvons citer tous les différents systèmes qui ont été proposés. Nous en indiquerons quelques-uns, mais sans les décrire :

Ceux proposés par M. Bonnet, d'Apt (192), et par M. Feilner, de Berlin;

Ceux de M. Singer, de Paris, 1805 (191), cuisant à la tourbe;

Ceux de M. Maréchal, de Beauvais, 1813 (193);

Ceux de MM. Delminique et Laurençon, à Eybens (Isère), 1834 (199);

Le four cylindrique de M. Bonnet (Antoine), à Paris, 1840 (202);

Le four mobile de MM. Capgras et Chanon, à Bordeaux, 1843 (205);

Enfin, celui de M. Champion, à Jouars-Pontchartrain (Seine-et-Oise), 1846 (206).

La tourbe, qui est employée principalement en Hollande pour cuire les briques, était proposée chez nous, dès 1805, pour cuire ces mêmes matériaux ; plusieurs fabricants en font usage aujourd'hui.

Quant à l'anthracite, la première trace de l'usage qu'on en a fait pour la cuisson des briques paraît remonter à 1839, en France au moins ; elle est due à MM. Delminique et Laurençon (201). Ils cuisaient alors 130,000 briques avec 65 francs de combustible. La cuisson des briques, commencée au bois dans les parties inférieures, se terminait, dans le haut du four, avec l'anthracite mêlée avec la matière à cuire, comme on l'eût fait s'il se fût agi de cuire avec la houille.

Tuyaux en terre cuite (*).

Nous entendons ici par tuyaux les tubes creux de diamètre plus ou moins grand, destinés à conduire par-dessous

---

(*) *Tuyaux de conduite.*

FRANCE.

309. — Voyage agronomique en Angleterre et en Écosse, par M. Jourdier, p. 17 ; Recherches sur le drainage, par M. Mangon ; par M. Barral (*Journal d'agriculture pratique*) ; par M. Faure.

310. — Procédés perfectionnés servant à la fabrication des tuyaux dits *bourneaux*, par MM. Payan et Charnier, à Gap. (*Brev. d'inv.*, t. XXXVIII, p. 155 ; 5 août 1833.)

311. — Machine pour faire les tuyaux agrafés, par M. Chenu-Gilles, à Châlon-sur-Saône. (*Brev. d'inv.*, t. LXVII, p. 480 ; 5 mai 1838.)

312. — Appareil propre à fabriquer les tuyaux de conduite en terre, par M. Reichenecker, à Ottwiller (Haut-Rhin). (*Brev. d'inv.*, t. LXIX, p. 332 ; 15 juin 1838.)

313. — Fabrication des tuyaux en terre cuite, par M. Tharaud, à Limoges (Haute-Vienne). (*Brev. d'inv.*, t. LXIX, p. 476 ; 8 mars 1839.)

314. — Appareils en terre cuite propres à la conduite des eaux, gaz, etc., par M. Hugouis, à Bordeaux. (*Brev. d'inv.*, t. LVII, p. 481 ; 4 septembre 1840.

315. — Appareil propre à fabriquer les tuyaux de grès, par M. Wingerter, à Ober-Betschdorf (Bas-Rhin). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. III, p. 14 ; 15 janvier 1845.)

316. — Tuyaux en terre cuite d'un grand diamètre, par M. Reichenecker,

la surface du sol des eaux ordinaires ou des eaux minérales. Il est inutile de revenir sur les assemblages de briques formant tuyaux pour la conduite de la fumée; nous en avons

---

à Hartmanswiller (Haut-Rhin). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VIII, p. 196; 29 août 1846.)

317. — Moyen de fabriquer les tuyaux plastiques propres au drainage des terres, par M. Thackeray, à Paris. (10 mai 1849.)

318. — Outils propres à la fabrication des tubes en terre, par M. Vernu, à Saint-Symphorien-d'Auxelles (Saône-et-Loire). (2 janvier 1850.)

319. — Machines propres à la fabrication des tuyaux, dites *machines à doubles cylindres verticaux mobiles et à jet continu*, par MM. Sollier et Bayet, à Marseilles-sur-Vacon (Bouches-du-Rhône). (27 mars 1850.)

320. — Perfectionnement dans le drainage ou égouttage des terres, par M. Fowler, à Paris. (26 septembre 1850.)

321. — Genre de tuyaux au drainage des terres humides, par M. Pasquay, à Paris (4 novembre 1850.)

322. — Fabrication des tuyaux de drainage, par M. Benoît aîné, à Paris. (11 décembre 1850.)

323. — Procédés de fabrication des tuyaux et autres ouvrages en terre cuite, par MM. Goumin et Laplanche, à Sadirac (Gironde). (14 novembre 1851.)

ANGLETERRE.

324. — Fabrication des tuyaux en argile, par MM. W. Busk, à Epping (Essex), et R. Harvey, à Ponsburn-Park (Hereford). (5 décembre 1817.)

325. — Machine pour faire des tuyaux, des tubes, des cylindres, par M. J. Hague, à Londres. (29 janvier 1822.)

326. — Tuyaux et tuiles pour assainir la terre, par M. W. Ford, à Londres. (*Civil engeneer's journ.*; avril 1845, p. 119; 30 juillet 1844.)

327. — Tuiles et tuyaux de drainage, par M. Th. Martin, à Deptford (Kent). (*Rep. of pat. inv.*; juillet 1848, p. 35; 18 novembre 1847.)

328. — Perfectionnements dans les machines ou appareils pour fabriquer les tuyaux, par M. R. Prosser, à Birmingham. (*Mech. mag.*; octobre 1840, p. 385; 27 mars 1848.)

329. — Fabrication des tuyaux en poterie, par M. F. Wishaw, à Hampstead (Middlesex). (*Rep. of pat. inv.*; novembre 1848, p. 312; 8 mars 1848.)

330. — Fabrication de tuyaux en terre cuite pour drainage, par M. Weller, à Capel, près Dorking. (*Rep. of pat. inv.*; janvier 1849, p. 17; 27 mars 1848.)

331. — Machines ou appareils pour fabriquer les tuyaux en poterie, par M. Th. Spencer, à Prescott (Lancaster). (*Rep. of pat. inv.*; décembre 1848, p. 373; 10 avril 1848.)

332. — Fabrication des tuyaux, par M. Roose, à Dorlaston (Stafford). *Lond. Journ. of arts*; 10 avril 1848.)

333. — Tuyaux de conduite, par MM. Walter, Winfield et Ward, à Birmingham. (*Lond. Journ. of arts*; avril 1849, p. 181; 14 septembre 1848.)

334. — Nouveau mode de réunion des tronçons de tuyaux en poterie, par

déjà parlé; ils ont été d'abord inventés, en 1823, par M. Gourlier, architecte, pour servir à la construction simple et solide des tuyaux de cheminées dans l'épaisseur des murs, puis modifiés par M. Courtois, en 1825, et par M. Fonrouge, en 1829.

Les tuyaux de poterie exigent une assez complète imperméabilité, et généralement on les fait en grès; les procédés employés à leur confection ne varient pas, et la différence tient, comme on le sait, à la température plus élevée qu'exige la cuisson des tuyaux en grès; il est inutile de dire que cette circonstance exige une composition de terre appropriée.

Lorsque l'eau ne fait que traverser sans pression les tuyaux qui la conduisent, on préfère des tubes en terre cuite, pourvu qu'ils présentent le tissu le plus serré possible. Les tuyaux de latrines ou boisseaux sont faits de cette terre; bien cuits, ils offrent une imperméabilité suffisante.

MM. Payan et Charnier, à Gap, 1833 (310), ont modi-

M. W. Roive, à Londres. (*Mech. mag.;* juillet 1849, p. 42; 11 janvier 1849.)

335. — Fabrication de tuyaux de poterie, par M. C. Jacob, à Londres. (*Rep. of pat. inv.*; octobre 1849, p. 216; 28 février 1849.)

336. — Machine pour couper et façonner les tuyaux en poterie et les tuiles, par W. Wilson, à Glasgow. (*Rep. of pat. inv.;* février 1850, p. 71; 27 juin 1849.)

337. — Moyen de réunir les tubes en poterie, par M. W. Mayo, à Londres. (*Lond. Journ. of arts;* septembre 1850, p. 104; 21 février 1850.)

338. — Nouveau système de drainage des terres, par M. Fowler, à Melksham (Welts). (*Mech. mag.;* septembre 1850, p. 218; 7 mars 1850.)

339. — Machines et appareils destinés au drainage, par M. R. Cotgreave, à Eccleston (Chester). (*Lond. Journ. of arts;* avril 1851; p. 268; 22 mai 1850.)

340. — Fabrication des tubes cylindriques ou autres, par M. J. Hickmann, à Walsall (Stafford). (*Lond. Journ. of arts;* février 1851, p. 99; 25 mai 1850.)

341. — Tuyaux de drainage, par M. Pimlott-Oates, à Lichfield (Stafford). *Mech. mag.;* avril 1852, p. 316; 9 octobre 1851.)

342. — Perfectionnements dans les tuyaux de drainage; par M. H. Adcock, à Londres. (23 octobre 1851.)

343. — Perfectionnements dans la fabrication des tubes et tuyaux en matière plastique, par M. H. Clayton, à Londres. (*Mech. mag.;* juin 1852, p. 515; 19 décembre 1851.)

fié le procédé de façonnage pour obtenir exactement et sans difficulté la forme conique nécessaire pour leur emboîtage.

Ce procédé, qui paraît propre à abréger la fabrication, consiste à faire des croûtes trapézoïdales, et plus minces à une extrémité qu'à l'autre. En enroulant ces croûtes sur le moule, l'extrémité mince recouvre l'autre extrémité; elle y est soudée par une légère pression, et le tuyau prend tout de suite la forme d'une portion de cône tronqué très-aigu, dont la base plus large s'emboîte dans le sommet plus étroit de la pièce qui lui est inférieure.

La forme du tuyau se prêtant facilement au façonnage mécanique, nous retrouvons encore ici l'application des machines. Les premières tentatives suivies d'un succès complet, faites à ce sujet, paraissent remonter à 1838; elles sont dues à M. Reichenecker, à Ottwiller (Haut-Rhin) (312).

La machine établie opérait comme une filière ou comme une presse à macaroni. C'est sur ce même principe qu'ont été construites beaucoup de presses destinées, soit en France, soit en Angleterre, à la confection des tuyaux en grès cérame.

Après celle de M. Reichenecker, nous citerons celle de M. Boch-Buchman, à Mettlach, et celle de M Ziégler, à Voisinlieu, près Beauvais.

Le diamètre des tuyaux qu'on obtient ainsi peut aller jusqu'à 3 décimètres, et leur longueur jusqu'à 2 mètres. Elle est ordinairement de 1 mètre 50 centimètres à 1 mètre 70 centimètres.

M. Rodier a fait, dans son usine du département de la Nièvre, des tuyaux de grès qui peuvent supporter une charge de 500 kilogrammes suspendue sur leur milieu, les deux extrémités étant supportées; un tuyau de 75 centimètres, rempli d'eau, peut éprouver une compression de dix atmosphères sans la moindre avarie. Certes ce sont là des qualités qu'il faut savoir apprécier.

Mais c'est surtout dans ces dernières années, en Angle-

terre d'abord, en France bientôt après, que la fabrication mécanique des tuyaux de terre cuite s'est considérablement développée (309); on a demandé pour l'agriculture des tuyaux dits de *drainage,* assez perméables, à bon compte, en grande quantité, et c'était assurément là le cas d'appliquer les procédés mécaniques : aussi y en a-t-il eu de vingt systèmes différents. Ce n'est pas ici le lieu de les décrire ni de les énumérer tous; nous devons nous borner à dire qu'en général la terre est placée dans une caisse carrée ou dans un cylindre percé par les deux bouts; d'un côté sont des ouvertures au nombre de quatre à huit, et placées sur une même ligne horizontale : ce sont des trous faits dans une plaque circulaire, réguliers, dont le centre est occupé par une espèce de tampon qui forme avec la surface intérieure un espace annulaire par lequel la terre se moule. Un piston s'ajuste à l'autre extrémité pour forcer la terre à s'échapper par les filières; on en a de plusieurs diamètres et de rechange, pour tous les genres de tuyaux qu'on veut obtenir.

Les tuyaux sont de longueur en quelque sorte indéfinie; ils sont reçus sur une toile sans fin; des fils ou des lames les coupent de longueur.

Dans la machine de M. Clayton (343), deux cylindres sont accouplés de telle sorte que, lorsque la pression agit dans un cylindre pour opérer le moulage, l'autre se trouve vide et peut être rempli. Les cylindres sont verticaux, et les tuyaux s'échappent horizontalement.

Dans la machine de M. Calla, le réservoir est cubique; dans sa marche qui est horizontale, le piston semble chasser devant lui les tuyaux, qu'on fait ainsi par homme et par jour au nombre de 1,000. Cette machine exige un temps d'arrêt pour le nettoyage et le chargement à nouveau. Celle de M. Whitehead, établie sur le même principe, permet, par un accouplement de deux réservoirs, de recommencer d'un côté quand on a fini de l'autre.

Les machines importées d'Angleterre par M. Thackeray ont été très-employées en France, mais maintenant on préfère celles de MM. Calla, Clayton, Exall, Bénoit, Randell et Saunders, Ainslie, Vincent, etc.

La machine de M. Exall est petite, simple, facile à transporter et à manier; on peut la faire arriver au milieu des campagnes, et les pauvres ouvriers pourront ainsi, pendant l'hiver, occuper avec profit leurs trop longues soirées.

C'est par l'emploi de ces machines qu'on est parvenu, ce qui eût été régardé comme impossible il y a vingt ans, à vendre, en France, les 1,000 tuyaux de 25 millimètres de diamètre intérieur et d'environ 28 à 33 centimètres de longueur à raison de 21 à 25 francs, et ceux de 10 centimètres à raison de 75 francs.

Les frais de cuisson sont peu considérables; on cuit à la houille et dans des fours pouvant contenir 25,000 tuyaux.

La liste des documents réunis dans les notes permettra de compléter cet aperçu, que nous craindrions d'allonger davantage.

Objets de terre cuite de diverses formes.

La facilité qu'a le potier de terre de donner à l'argile toute espèce de forme, l'inaltérabilité, sous l'influence de la majeure partie des agents employés dans les arts, des silicates alumineux cuits à une température élevée, la possibilité de produire à volonté toute sorte de texture dans les objets en terre cuite, depuis le grain le plus serré jusqu'à la texture la plus lâche, ont fait pénétrer dans un grand nombre d'industries les ustensiles en terre cuite. On faisait en terre, depuis fort longtemps, toute espèce de creusets; dans ces derniers temps on a remplacé la fonte par la poterie dans la confection des cornues destinées à la

distillation de la houille pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Le raffinage du sucre demandait des récipients solides, résistants, à bas prix. Cette fabrication, confiée depuis longtemps aux potiers de terre, avait créé, dans certaines localités de la France, une industrie assez importante; elle s'est, comme celle qui précède, notablement améliorée. Dans quelques années elle aura complétement disparu.

Creusets (*).

On sait que les creusets de terre doivent satisfaire à des conditions bien différentes, suivant l'usage auquel on les destine. La France n'a plus rien à envier dorénavant aux autres nations, sous le rapport des creusets qu'elle fabrique : les creusets de Hesse, qui avaient une si grande réputation, se font maintenant en France; et les grandes dimensions des glaces de Cirey et de Saint-Gobain, la perfection des cristaux de Baccarrat, de Saint-Louis, de Clichy, etc., prouvent qu'on sait faire chez nous d'excellents pots de verrerie ou de cristallerie.

Pour les usages de la chimie et de la métallurgie, nous n'avons qu'à citer les noms de nos fabricants Deyeux, Pinon, Tesson, Beaufay, etc., etc., pour prouver que nous

---

(*) *Creusets.*

344. — Nouveau moyen de faire des creusets, par MM. Briffault et Cie, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. V, p. 134; 23 octobre 1799.)

345. — Application du coulage à la fabrication des creusets, par M. Cameron, à Glasgow. (*Revue d'Édimbourg*, 1821.)

346. — Appareil propre à la fabrication des creusets, par M. Serizier, à Saint-Martin-la-Garenne (Seine-Inférieure). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 28; 10 décembre 1845.)

347. — Creusets de verrerie, par M. Loup, à Rive-de-Gier (Loire). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. II, p. 259; 7 avril 1847.)

348. — Fabrication des creusets par le moyen du coulage, par MM. Maës et Clémandot, à Clichy (Seine). (14 mars 1851.)

sommes en mesure de satisfaire à toutes les commandes. Les creusets de Beaufay jouissaient déjà, vers 1817, d'une réputation bien méritée; la composition de la terre et les moyens de fabrication assuraient, dès cette époque, une qualité supérieure.

Antérieurement à 1821, en Angleterre, M. Cameron, de Glasgow (345), avait décrit la fabrication des creusets comme avantageusement simplifiée par le procédé de coulage. M. Bréant avait proposé cette méthode pour la confection économique des cornues, des tuyaux, etc.

En Belgique, il paraît qu'on les obtient surtout, nous a-t-on dit, dans l'usine de M. Poncelet, pour distiller le zinc, en ébauchant des masses cylindriques pleines, qu'on tournasse en dehors et qu'on taraude en dedans.

Les qualités des creusets pour fondre soit le verre, soit les métaux, ne dépendent pas entièrement de la nature chimique de la terre qui les compose. Nous savons que les procédés pratiques exercent une influence qui peut changer du tout au tout la valeur du produit, et, dans les circonstances que nous venons d'indiquer, on a remarqué qu'une compression convenablement ménagée augmentait la qualité. M. Serizier, 1845 (346), les fait avec une petite presse à vis qui donne de bons résultats.

MM. Maës et Clémandot, 1851 (348), ont cherché dans le coulage une méthode simple et facile d'obtenir des pots de verrerie. Mais nous craignons bien que cette méthode, avantageuse pour des creusets de petite grandeur, ne conduise à des mécomptes dans son application au façonnage des pièces de dimensions plus grandes, confectionnées avec des terres que des raisons d'économie et certaines conditions techniques empêchent de broyer suffisamment.

Parmi les creusets étrangers de bonne qualité, ceux de Hesse, assez bien fabriqués et cuits en grès, ont conservé la réputation qu'ils avaient acquise depuis longtemps.

Cornues pour le gaz (*).

L'idée de faire en terre cuite les cornues pour distiller la houille dans la préparation du gaz d'éclairage paraît être originaire d'Angleterre; le document le plus ancien que nous connaissions qui puisse établir le premier exemple de la substitution de la poterie à la fonte dans le cas en question, est une patente anglaise accordée le 13 novembre 1831, à M. Th. Spinney, de Cheltenham (Glocester) (349). Depuis cette époque, M. Grafton, en Angleterre (351), et MM. Pauwells et Dubochet, en France, ont employé ces ustensiles (350). M. Carville, 1849 (352), en a fait d'excellente qualité.

Formes à sucre (**).

Les premiers procédés employés pour la fabrication des formes à sucre furent ceux en usage dans la confection des autres poteries. En 1817, le procédé du moulage fut appliqué dans des conditions nouvelles par M. Tourasse (353).

(*) *Cornues pour le gaz d'éclairage.*

349. — Cornues de terre propres à la fabrication du gaz, par M. Robert, Spinney et Winsor, de Londres, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXII, p. 255; 4 novembre 1833.)

350. — Cornues pour le gaz d'éclairage, par MM. Pauwels et Dubochet. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 40e année. p. 239, 1841.)

351. — Cornues pour la distillation de la houille, par M. Crafton. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 40e année, p. 424, 1841.)

352. — Cornues, par M. Carville, à Alais (Gard). (12 novembre 1849.)

(**) *Formes à sucre.*

353. — Pour une nouvelle manière de tourner et de mouler les formes à sucre, par M. Tourasse, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. IX, p. 214; 30 septembre 1817.)

354. — Formes à sucre, par M. Heiligenstein, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XVII, p. 79; 31 octobre 1823.)

355. — Perfectionnement dans la fabrication des formes à sucre et des couvercles de plats, par M. A. Morley, à Birmingham. (*Mech. mag.*; 6 novembre 1841, p. 399; mai 1841.)

356. — Perfectionnements apportés dans les dispositions des formes à sucre, par MM. Derosne et Cail, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 279; 17 mai 1847.)

Un noyau plein est placé sur le tour; on comprime la terre mise en masse sur le sommet du cône, jusqu'à ce qu'en s'étalant, elle vienne reposer sur une bague de plâtre placée sur la girelle enveloppant la base du noyau; cet anneau rend facile et le démoulage et le transport au séchoir. L'emploi du même moule avec la même bague a été, plus tard, modifié par M. Heiligeinstein, à Paris, 1823 (354); on ébauche d'abord, et la forme ébauchée, molle encore, est apportée sur le noyau pour être terminée. C'est une espèce de *moulage à la housse.*

En 1841, de nouveaux perfectionnements ont été proposés pour la fabrication de ces ustensiles, en Angleterre, par M. Morley, à Birmingham (355); mais aujourd'hui les formes en métal paraissent devoir remplacer les formes de terre cuite. Quelle que soit la matière dont on les forme, MM. Derosne et Cail, en 1847 (356), ont proposé d'ajouter au sommet du cône un appendice, dans le but de présenter en dehors du pain tel que le commerce le désire, une partie supplémentaire dans laquelle la coloration se concentre, et qu'on détache facilement en conservant au sucre, avec une forme intacte, une blancheur régulière.

Citons les fabrications importantes en ce genre, de M. Gaspard Gilbert, à Orléans, et de M. Martin, à Marseille.

Plastique.

Quoique les arts céramiques, chez les anciens, soient restés dans l'enfance pendant tant de siècles, il est remarquable que la plastique y ait été poussée beaucoup plus loin que chez les peuples modernes, et, selon nous, il est au moins aussi singulier qu'on n'ait cherché que dans ces dernières années à reproduire ou même à imiter les produits de l'antiquité qui sont parvenus jusqu'à nous. Nous ne rappellerons pas ici cette multitude de corniches, d'entablements, de mausolées et de tombes en terre cuite, que du temps de Pline, comme de notre époque, on regarde comme des modèles de goût et d'exécution.

Nous n'avons pas à nous occuper non plus de la plastique dans ses rapports avec l'art pur, quoiqu'on y revienne avec ardeur ; ce sujet nous éloignerait trop de notre but. Nous n'avons à la considérer que dans ses applications à l'industrie et dans l'extension qu'elle peut prendre. Un beau spécimen d'architecture plastique fut offert en 1802 : les frères Trabucci avaient exécuté, pour l'Exposition d'alors, une copie du monument de Lysicrate, à Athènes. C'est cette pièce, remarquable comme exécution, qu'on voit encore dans le parc de Saint-Cloud, sous la désignation de *lanterne de Démosthène*. Nous passerons de cette époque à celle plus récente de 1832, pour signaler la plus remarquable des pièces de plastique moderne qu'on puisse citer : c'est la copie du Christ au tombeau, du château de Biron, faite par MM. Virebent, de Toulouse (Dordogne). L'exemple qu'ils ont donné est imité dans plusieurs établissements; ne pouvant les nommer tous, nous citerons :

MM. Demont, pour ses statues monumentales; Garnaud, Renneberg, Gossin, etc., qui, par leurs efforts, doivent, un jour, jeter un vif éclat sur la plastique moderne.

Emplois divers (*).

Nous indiquerons sommairement enfin quelques usages nouveaux auxquels on a voulu destiner la terre cuite. Plu-

---

(*) *Objets et emplois divers.*

357. — Inscriptions des rues, par M. Ollivier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. VII, p. 13; 12 janvier 1802.)

358. — Fabrication des mosaïques modernes en terre cuite de diverses couleurs, par M. Pérez, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. VII, p. 128; 29 septembre 1812.)

359. — Pierre factice propre à la lithographie, par MM. Guillaud et Laprevote, à Lyon (Rhône). (*Brev. d'inv.*, t. X, p. 117; 30 mars 1818.)

360. — Fontaine épuratoire en terre cuite, par M. Maréchal, à Saveignies (Oise). (*Brev. d'inv.*, t. XIII, p. 207; 12 juillet 1821.)

361. — Caractères d'imprimerie en terre cuite, par M. Gillard (Louis), à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXVI, p. 278; 10 novembre 1829.)

362. — Emploi de la presse hydraulique pour faire les pierres factices de

sieurs de ces projets ont été mis en oubli ; ils peuvent être repris : ce ne serait pas la première fois qu'une idée, venue avant son heure, renaîtrait vivace et lucrative.

Nous citerons par ordre de date :

1°. Des tableaux en terre cuite par le moyen d'une contre-estampille, destinés aux inscriptions des rues, au numérotage des maisons, par M. Ollivier, 1802 (357) ;

2°. Des pierres factices propres à la lithographie, par MM. Guillaud et Laprevote, à Lyon (Rhône), 1818 (359) ;

3°. Des fontaines épuratoires en terre cuite, de forme carrée, par M. Maréchal, 1821 (360) ;

---

toute nature, par MM. Javal et Cie, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIII, p. 458; 16 décembre 1830.)

363. — Veilleuses en matière plastique, par M. Jeunet, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXIX, p. 128; 14 juillet 1838.)

364. — Pierres factices appliquées à la sculpture, par M. Moreau, à Paris. (*Brev. d'inv.*. t. XLVII, p. 6; 27 mars 1839.)

365. — Pierre lithographique factice, par M. Behreng, de Berlin. (*Brev. d'inv.*, t. LXVI, p. 332; 7 juin 1839.)

366. — Lettres, figures, ornements en terre cuite, par M. Miles-Berry, à Londres. (*Brev. d'inv.*, t. LXXII, p. 470; 18 juin 1840.)

367. — Pierres factices à aiguiser, par MM. Neppel fils et Neppel-Guérin. (*Brev. d'inv.*, t. LXXIV, p. 316; 8 octobre 1840.)

368. — Mosaïques et incrustations, par M. Pierre Monot, à Dijon. (*Brev. d'inv.*, t. LXIII, p. 352; 10 mars 1842.)

369. — Compositions imitant le marbre, par M. Garnaud, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IV, p. 84; 28 mai 1845.)

370. — Meules artificielles, par M. Malbec, à Vaugirard. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 71; 17 juillet 1845.)

371. — Pierre ponce artificielle, par M. Hardtmuth, à Vienne. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 122; 16 septembre 1845.)

372. — Rails en lithocéramique, par MM. Pilot et Bouvert, à Nancy. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VIII, p. 135; 12 juin 1846.)

373. — Caractères typographiques en argile, par M. Naudot, à Paris. *Brev. d'inv.*, 2e série, t. VIII, p. 23; 27 juillet 1846.)

374. — Cornues pour la distillation du phosphore, par M. Fouché-Lepelletier. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 125; 21 décembre 1846.)

375. — Échalas, par M. Desaint. (*Bulletin*, 49e année, p. 135, 1850.)

376. — *a*. Pavés de terre cuite, par M. Bouvert (*Bulletin*, 49e année, p. 622); — *b*. par M. Polonceau (*Ibid.*, 40e année, p. 387); — *c*. par M. Prosser (*Ibid.*, 42e année, p. 217); — *d*. par M. Smalwood (*Ibid.*, 43e année, p. 86).

4°. Des caractères d'imprimerie en terre cuite, par M. Louis Gillard, à Paris, 1829 (361);

5°. Des veilleuses en matière plastique, par M. Jeunet, à Paris, 1838 (363);

6°. Des pierres lithographiques factices, par M. Behreng, à Berlin, 1839 (365);

7°. Des lettres, des figures et ornements en relief, par M. Miles Berry, à Londres, 1840 (366);

8° Des pierres factices à aiguiser, par MM. Neppel fils et Neppel-Guérin, 1840 (367);

9°. Des meules artificielles, par M. Malbec, à Vaugirard, 1845 (370);

10°. Des pierres ponces artificielles, par M. Hardmuth, à Vienne, 1845 (371);

11°. Des porte-rails en lithocéramique, par MM. Pilot et Bouvert, 1846 (372);

12°. Des pavés en terre cuite, par MM. Prosser, 1843 (376 *c*); Polonceau, 1841 (376 *b*); Bouvert, 1850 (376 *a*), et Smallwood, à Hampstead, 1845 (376 *d*);

13°. Des caractères typographiques, par M. Naudot, à Paris, 1846 (373);

14° Des échalas en terre cuite, par M. Desaint, 1850 (375);

Des mosaïques de couleurs et de formes variées, à des époques différentes et par un grand nombre d'inventeurs.

Fabrication des poteries.

Perfectionnements apportés dans la fabrication des poteries.

Les motifs qui nous ont fait réunir dans un même chapitre les améliorations apportées dans la fabrication des poteries ont été développés plus haut : nous ne pensons pas avoir à y revenir; nous nous bornerons donc à rappeler que nous suivrons, pour faire cet aperçu, l'ordre des opérations successives, et, pour exposer les améliorations qui

concernent une même opération, l'ordre chronologique.

Extraction, lavage des terres (*). — La première opération du potier consiste dans l'extraction des terres. Nous avons déjà parlé de la machine construite par M. Favreau (1); c'est la seule qui ait été proposée pour cet usage.

Pulvériser la terre argileuse avant de la délayer dans l'eau, telle est la deuxième opération qui précède tout lavage. On pourra voir dans les documents réunis dans les notes qui accompagnent ce Rapport les diverses dispositions prises pour briser les matières argileuses; en dehors des machines proposées dans la fabrication des briques, et qui peuvent s'appliquer avec assez d'avantage aux pâtes des poteries grossières, nous citerons les cylindres broyeurs, les appareils à noix, et tous les systèmes, remplissant le même rôle, qu'on peut utiliser dans d'autres industries.

(*) *Lavage, malaxage.*

377. — Moulin propre à mélanger les argiles, par M. Saint-Amans, à Passy. (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 35; 27 septembre 1822.)

378. — Machine à préparer les terres pour faire de la poterie, par M. Leblanc-Paroissien, à Tours. (*Brev. d'inv.*, t. XXVI, p. 40; 3 juin 1823.)

379. —. Appareil pour mélanger les terres, par M. Delamorinière. (*Brev. d'inv.*, t. XXXI, p. 60; 21 septembre 1825.)

380. — Machine propre au lavage et au mélange des terres, par M. George, à Lyon. (*Brev. d'inv.*, t. XXVIII, p. 72; 28 avril 1829.)

381. — Machine propre à pétrir les matières argileuses, par M. David, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXIX, p. 176; 30 juin 1830.)

382. — Procédé pour la préparation des pâtes céramiques, par MM. Blanc-Boullay et Peigné. (*Brev. d'inv.*, t. LXVIII, p. 98; 7 juillet 1838.)

383. — Préparation des matières employées pour la fabrication des poteries et de la porcelaine, par M. G. H. Fondrinier, à Hanley (Stafford). (23 juillet 1846.)

384. — Machine propre à mélanger les substances, par M. Smith, à Paris, (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 79; 4 décembre 1846.)

385. — Machine à peser et mélanger les matières plastiques, par M. Abraham, à Amiens. (17 avril 1849.)

386. — Méthode de préparer les matières plastiques, par M. Goodfellow, à Tunstall (Stafford). (*Mech. mag.*; décembre 1849, p. 525, 530; 24 mai 1849.)

Broyage des pâtes (*). — Il serait beaucoup trop long d'énumérer ici tous les différents systèmes proposés ou réalisés pour obtenir le broyage des matières employées dans les arts céramiques. Les bocards, les pilons, les moulins de toutes sortes ont été mis en usage; et, parmi ces derniers, nous citerons comme appareils donnant des résultats avantageux :

Les moulins de M. Boch-Buchmann, de Mettlach, près Luxembourg;

Les moulins de Sèvres, établis en 1832, par M. Hall, d'après le système des moulins à poudre de Sheernees, vers l'embouchure de la Tamise;

Ceux de M. Alfred Singer, de Wauxhall, près Londres.

Nous rappellerons les machines à broyer de M. Smith, à Stourbridge, formées par deux prismes tournant horizontalement sur leur axe comme les cylindres d'un laminoir;

(*) *Broyage.*

387. — Bocard ou machine à pulvériser les matières compactes, par M. Vachier, à Aix (Bouches-du-Rhône). (*Brev. d'inv.*, t. XIII, p. 309; 6 septembre 1821.)

388. — Marteau pour repiquer les meules, par M. Leblanc-Paroissien. (*Brev. d'inv.*, t. XXXI, p. 111; 8 juillet 1825.)

389. — Machine propre à écraser, cribler et tamiser le ciment, par M. Mondini, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXI, p. 45; 13 octobre 1825.)

390. — Moulins à broyer la couverte de la porcelaine, par M. Alluaud, à Limoges. (*Brev. d'inv.*, t. XXXV, p, 49; 20 octobre 1826.)

391. — Moulins à broyer, par M. Minton, publiés par M. Saint-Amans, (*Bulletin*, 26e année, p. 346; 1827.)

392. — Machine à rhabiller les meules, par MM. Leistenschneider et Noirot, à la Margelle (Côte-d'Or). (*Brev. d'inv.*, t LXXV, p. 111; 22 octobre 1840.)

393. — Mécanisme pour repiquer les meules, par M. Ligniel, à Caen. (*Brev. d'inv.*, t. LXXIX, p. 224; 9 novembre 1842.)

394. — Cylindres à broyer la terre, par M. Declerc-Dupuy. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V. p. 231; 11 octobre 1845.)

395. — Machine à broyer, par M. Hermann. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 199; 24 octobre 1846.)

396. — Moulin à porcelaine, par M. Parent, à Limoges. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XI, p. 189; 29 mars 1847.)

Celles de M. Decaen, à Arboras, près de Lyon, qui opèrent un véritable laminage.

Le broyage proprement dit est terminé dans des moulins formés de deux meules; on trouve dans les dispositions et les rapports de ces meules des variations considérables : elles sont ovales, comme à Paris, à Meissen, ou cylindriques à échancrure, comme à Sèvres; tantôt l'arbre qui fait tourner vient d'en haut, tantôt il vient d'en bas. Pour terminer, nous dirons que M. Alluaud, de Limoges, 1826 (390), M. Minton, 1827 (391), M. Parent, de Limoges, 1847 (396), et M. Vieillard, de Bordeaux, ont porté leur attention sur le broyage comme sur une opération délicate.

On termine ordinairement aujourd'hui le broyage des matières dans les moulins à blocs dits *à l'américaine;* on sait que le mélange et le malaxage de la pâte faite, c'est-à-dire composée de tous les éléments qui doivent la former, sont obtenus généralement dans cette espèce de moulins, empruntés au traitement des minerais d'argent par amalgamation; des blocs de pierre, ou traînés ou poussés sur une aire circulaire, suivent un mouvement de rotation et mélangent en même temps qu'ils continuent de broyer. C'est en Angleterre qu'on en a fait usage pour la première fois; ils ont de là pénétré dans l'industrie européenne : on les trouve usités chez M. Boch, à Sept-Fontaines, à Sèvres, etc.

Raffermissement des pâtes (*). — La dessiccation ou le raf-

(*) *Raffermissement des pâtes.*

397. — Procédé mécanique de séchage des pâtes, par MM. Grouvelle et Honoré, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXXVIII, p. 432; 4 juillet 1833.)

398. — Appareil propre à la dessiccation des terres à poteries, par MM. Talabot frères, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LIV, p. 259; 24 septembre 1834.)

399. — Procédé de préparation des pâtes céramiques, par MM. Blanc-Boullay et Peigné. (*Brev. d'inv.*, t. LXVIII, p. 98; 7 juillet 1838.)

400. — Dessiccation des terres à poteries, par M. Vieillard, à Bordeaux. (*Brev. d'inv.*, t. LXV, p. 400; 19 juillet 1842.)

401. — Appareil à dessécher les pâtes, par M. Decaen, à Grigny. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VIII, p. 195; 3 septembre 1846.)

fermissement des pâtes se fait à l'air libre, dans des coques de plâtre, ou dans des fours chauffés d'après la méthode anglaise; cette opération, très-importante dans les manufactures qui ont une fabrication importante, fut, en France surtout, l'objet de procédés nouveaux qui ont donné des résultats intéressants. Le premier, publié par MM. Grouvelle et Honoré, 1833 (397), consiste à raffermir la pâte amenée par décantation de l'eau surnageante à cet état de bouillie qu'on nomme *barbotine;* on la met dans des sacs de toile forte à tissu très-serré qu'on laisse égoutter, et qu'on soumet ensuite à l'action puissante d'une presse mue par un moyen mécanique quelconque. Ce moyen a été mis en pratique à Sèvres, à Chantilly, à Saint-Gaudens, à Bordeaux, etc. La dépense en sacs, considérable d'abord, a diminué beaucoup depuis que, d'après l'avis de M. Johnston, de Bordeaux, on a pris la précaution de tremper les sacs dans l'huile bouillante avant de s'en servir.

Un second principe de raffermissage des pâtes est fondé sur une véritable filtration, dont la force et l'activité sont puissamment accrues par la pression atmosphérique. M. Talabot, 1834 (398), fit établir chez M. Alluaud, de Limoges, un appareil fonctionnant avec régularité; et M. Decaen, à Grigny, 1846 (401), en a fait construire un autre sur le même principe. En général, tous ces appareils ne diffèrent que par les moyens de faire le vide au-dessous des caisses perméables qui contiennent la pâte à raffermir. Sous le rapport du mode d'agir, ils se rapprochent du raffermissement dans les coques, que MM. Blanc-Boullay et Peigné-Delacourt, 1838 (399), ont voulu rendre plus efficace, en plaçant les coques sur des escarbilles ou des graviers, de manière à obtenir une filtration continue. Cette méthode nous rappelle divers essais faits à Sèvres en 1843, et qui consistaient à recevoir la pâte à raffermir dans une toile en forme de caisse reposant sur des massifs en plâtre sec et très-épais; la filtration n'était pas assez puissante.

Façonnage (*).

L'art de façonner des pièces avec de la pâte plastique repose sur trois méthodes différentes : la première consiste à donner la forme sans le secours d'aucun outil, c'est le modelage; la seconde a reçu le nom de tournage; la main étant fixe, la terre se façonne sur le tour à l'aide d'un mou-

---

(*) *Procédés de façonnage.*

FRANCE.

402. — Procédé propre à faire des moulures en relief, par M. Nast, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XIV, p. 213; 13 mai 1810.)

403. — Procédé propre à guillocher la porcelaine, par MM. Bougon et Chalot, à Chantilly. (*Brev. d'inv.*, t. VIII, p. 244; 16 décembre 1815.)

404. — Tour ovale appliqué au guillochage et au tournage de la porcelaine, par M. Baudet fils, à Fleurines. (*Brev. d'inv.*, t. X, p. 18; 26 février 1817.)

405. — Procédés destinés à la fabrication des vases en porcelaine tendre de toutes grandeurs, par M. de Bettignies, à Saint-Amand (Nord). (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 276; 31 juillet 1818.)

406. — Moyen de faire des bas-reliefs en porcelaine, par MM. Dodé et Frin, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XVII, p. 188; 18 janvier 1820.)

407. — Substitution des moules de terre cuite aux moules de plâtre, par M. Saint-Amans. (*Bulletin*, 28e année, 1829.)

408. — Moyen pour faire à sec la porcelaine avec des moules en métal, par M. Jullien. (*Brev. d'inv.*, t. XXXIII, p. 258; 3 février 1834.)

409. — Fabrication de la poterie par compression, par Mme Matelin, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXVII, p. 355; 20 janvier 1837.)

410. — Préparation de la terre à porcelaine pour la rendre propre à être coulée, par M. Burguin, à Lurcy-Lévy (Allier). (*Brev. d'inv.*, t. LXV, p. 256; 1er novembre 1837.)

411. — Presse propre à la confection des objets en pâte de porcelaine, par M. Delpech, à Cahors. (*Brev. d'inv.*, t. XLIII, p. 269; 14 août 1838.)

412. — Produit par le moulage de la terre dite *grès kaolin*, par MM. Maugé et Delor, à Lyon. (21 mai 1850.)

413. — Procédé de moulage, par M. Bouët, à Paris. (11 juillet 1850.)

ANGLETERRE.

414. — Machine pour mouler les matières plastiques, par M. C. Hancock, à Brompton. (*Mech. mag.*; 19 février 1849, p. 116; 29 juillet 1848.)

415. — Appareil pour mouler les matières plastiques, par M. J. Hunt, à Stratford (Essex). (*Mech. mag.*; décembre 1850, p. 518; 20 juin 1850.)

416. — Perfectionnements dans le moulage des objets plastiques, par M. J. Connop, à Londres. (*Mech. and engeneer's journ.*; janvier 1851, p. 76; 10 juillet 1850.)

vement circulaire qui entraîne toute la pâte, et la force, en passant entre les doigts du tourneur, à revêtir une forme de révolution. Dans ce cas, on peut dire que le moule et la pièce sont engendrés simultanément dans le mouvement rotatoire qui entraîne toute la masse.

Le troisième enfin consiste à façonner la pièce au moyen de supports de forme déterminée. Ces supports s'appellent *moules :* de là le nom de moulage appliqué partout à ce dernier mode de façonnage.

Modelage. — On comprend tout de suite que le premier procédé ne pouvait être amélioré que dans l'application nouvelle qu'on en pouvait faire; l'intelligence de l'artiste, l'habileté de l'ouvrier, qui interviennent ici d'une manière si directe, s'opposent à ce qu'on puisse le regarder comme une méthode technique; les progrès que le modeleur peut faire appartiennent à l'homme : ils ne se transmettent pas.

Mais le modelage à la main a permis d'ajouter aux porcelaines une grande valeur artistique. Indiquons ici, pour résumer ce qui est relatif au modelage, l'idée pratiquée de tout temps par les Chinois, réalisée par MM. Dodé et Frin, à Paris, 1820 (406). On applique au pinceau la pâte ordinaire bien broyée sur la pièce en cru, on met en relief couche par couche, et l'on répare en opérant une véritable sculpture. Il ne paraît pas, toutefois, que des résultats bien saillants aient été, dès cette époque, obtenus par les inventeurs. Depuis 1848, la Manufacture de Sèvres a fait avec cette méthode des pièces importantes. Celles ornées de reliefs, véritable sculpture, se détachant sur un fond céladon, pourront marquer un jour comme l'un des plus beaux spécimens des beaux-arts appliqués à l'industrie.

Terminons en mentionnant la vogue bien méritée qu'ont obtenue de tout temps les pièces réticulées, sorte de modelage obtenu par enlevée; les zarfs qu'on a faits à Sèvres, dans ces dix dernières années, resteront toujours comme des chefs-d'œuvre de délicatesse et de pureté.

Tournage. — Quant au tournage, si anciennement connu, pratiqué avec tant d'habileté sur presque toute la terre depuis les temps les plus reculés, on ne pouvait espérer d'autres perfectionnements que ceux inhérents à l'établissement du tour lui-même. Mais si le tournage, comme application isolée, n'avait pas à gagner même depuis quarante ans, nous trouvons, au contraire, que, par son union avec le procédé qui suit, il a procuré des moyens mixtes très-expéditifs et très-efficaces : de là les diverses sortes de *moulage à la housse,* diverses méthodes de *calibrer, etc.*

Moulage. — Le moulage s'exécute tantôt avec de la pâte sèche, tantôt avec de la pâte molle, tantôt enfin avec de la pâte complétement liquide : c'est dans ce dernier cas que le procédé reçoit le nom de *coulage;* à chacun de ces différents états de la pâte correspondent des travaux dont nous dirons deux mots.

Le moulage sur pâte sèche est appliqué de la manière la plus heureuse à la fabrication des boutons en pâte feldspathique : on a vu, d'après ce que nous avons déjà dit et des travaux de M. Bapterosses (546 et 547) et de l'application de la mécanique au façonnage des briques, ce que l'on pouvait attendre de ce mode de façonnage dans la fabrication des objets analogues à des boutons de petite dimension, de la forme de lentilles. Mais, soumises à de fortes compressions, les pâtes molles, par l'eau qu'elles contiennent, sont sujettes à gauchir; on a pensé qu'en opérant sur des poussières rendues simplement agglutinatives par un peu de lait ou d'huile, toute altération dans la forme deviendrait impossible.

Déjà, en 1809, M. Potter avait fait en porcelaine, par le moulage à la presse, et avec succès, un grand nombre de boutons d'habit; il avait pu croire qu'il obtiendrait la même réussite avec des pièces plus grandes. En 1816, M. Matelin, à Orléans, en partant de procédés appliqués à la fabrication des briques, avait conçu le même espoir, comme aussi

M. Julien, en 1834 (408); et, depuis 1837, M. Matelin avait essayé la fabrication par compression dans des moules de métal en l'appliquant aux objets que, dans le commerce, on désigne sous le nom de *petit-creux*, c'est-à-dire pots à pommade, tasses, etc.; mais le succès n'a pas été complet, lorsque surtout il s'est agi d'assiettes ou de petits plats confectionnés en pâte à porcelaine.

A la même époque à peu près, 1838, la même idée était la base des expériences de M. Delpech, à Cahors (411); nous ne pensons pas que les faits acquis aient été différents de ceux obtenus par M. Matelin, soit à Sèvres, soit à Orléans.

C'est que, lorsqu'il s'agit de grandes pièces, que la pâte soit sèche ou humide, il est indispensable que les points de la pièce soient tous soumis à la même pression; or, dans une compression violente obtenue par le choc d'un balancier, il n'en est et ne peut en être ainsi : rien n'équivaut à la pression intelligente et raisonnée que le mouleur qui connaît son art modère ou augmente suivant la partie du modèle qu'il doit reproduire.

Le moulage par la simple pression des mains ou des doigts restera donc peut-être longtemps encore le seul moulage applicable au façonnage de bon nombre d'objets de poterie, et c'est en raison de cette circonstance qu'il est devenu, sous les diverses formes qu'il peut affecter, l'objet, dans quelques cas, de plusieurs innovations, dans d'autres, d'une application nouvelle à des pâtes pour le façonnage desquelles on ne croyait pas pouvoir l'employer.

Nous citerons, comme une application très-ingénieuse du moulage à la main, le molettage et le guillochage, appliqués par M. Nast, 1810 (402), à la décoration de très-jolies pièces de porcelaine, soit en cru, soit sur dégourdi, soit même sur pièces cuites. Jusqu'alors on n'avait pas mis en pratique, pour les porcelaines, le procédé du guillochage, tel qu'il fut employé par MM. Bougon et Chalot, à

Chantilly, 1815 (403) : c'est une combinaison du moulage et du tournage; le moule est engendré par la révolution de la rosette, et la pièce, au lieu d'être fixe, comme dans le cas qui précède, présente chacun de ses points à la lame ou à la molette qui restent stationnaires, suivant le cas: la même opération finit, guilloche et molette.

Le tour ovale proposé par M. Baudet fils, à Fleurines. 1817 (404), et les différents modes de calibrage appliqués soit aux formes rondes, soit aux formes ovales, sont pratiqués dans différentes manufactures, à Vienne (Autriche) avant 1812, à Sèvres, à Chantilly. Il est résulté du calibrage, surtout pour les pièces de porcelaine, un avantage immense. On peut, pour s'en convaincre, comparer les assiettes de Sèvres antérieures à 1834 avec celles qui sont fabriquées aujourd'hui.

Nous devons bien aussi faire ressortir tout ce que peuvent offrir d'original et de délicat, principalement au point de vue technique, ces coupes *dites de Henri II*, ces vases, ces plateaux sortis de notre Manufacture impériale, moulés par incrustration et cuits pâte et décoration, le tout en une seule fois.

Coulage. — L'idée du façonnage des pâtes céramiques par coulage est assez ancienne et remonte à plus de soixante ans: elle parait avoir été mise en pratique vers la même époque pour la porcelaine tendre dans la manufacture de Tournay. et, pour la porcelaine dure, vers 1790, par un nommé Tendelle, dans la fabrique de M. Locré, rue Fontaine-au-Roi. Le Musée céramique possède. depuis 1819, deux pièces faites par coulage dans la fabrique de M. Morel, à la Villette. Nous croyons que c'est la Manufacture de Sèvres qui a donné le plus d'extension à ce procédé, et qui l'a pratiqué de la manière la plus remarquable. On doit à M. Régnier, chef des fours et pâtes à la Manufacture de Sèvres jusqu'en 1848, presque tous les perfectionnements qu'on en a tirés. C'est vers 1814 qu'on a commencé l'application du coulage

ou façonnage des plaques à peindre, des tubes, des cornues qu'on ne fait plus autrement; on l'a perfectionné vers 1822 en cherchant à faire des bustes de moyenne grandeur; enfin, on a fait par ce procédé, vers 1831, des plaques de $1^m,33$ sur 1 mètre de large, et depuis 1848, des vases de $0^m,92$ de hauteur, puis des coupes de $0^m,83$ de diamètre. En 1836, on faisait par coulage chez M. Davenport, à Burslem, une grande quantité de pièces de petites dimensions. En 1837, M. Burguin, à Lurcy-Lévy (410), cherchait à rendre le façonnage par cette méthode plus facile et plus économique, en ajoutant à la barbotine de l'acide chlorhydrique, précaution inutile pour des pâtes suffisamment broyées, nuisible lorsqu'il entre des carbonates dans leur composition.

Enfin, la Manufacture de Sèvres a complété ses études sur le coulage par l'application de cette méthode aux engobes colorés. En coulant sur une première couche de pâte de couleur, une deuxième de pâte blanche, on obtient d'un seul coup des pièces mises en fond qui n'exigent qu'un seul feu. En variant la coloration des pâtes et en mettant trois couches successives de nuances différentes, on a fait, au moyen d'incisions et de grattages, des dessins agréables et harmonieux, 1849.

Encastage (*).

Comme il n'y avait aucune difficulté pour encaster les poteries mates ramollissables ou non, l'encastage de ces produits n'a pu devenir l'objet d'aucune amélioration; l'encastage, au contraire, des faïences fines, celui des porcelaines dures et des porcelaines tendres, a préoccupé plu-

---

(*) *Encastage.*

417. — Procédés d'encastage de la porcelaine, par MM. Ronsse et Pétry, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLVIII, p. 111; 26 décembre 1837.)

418. — Procédés nouveaux d'encastage applicables à la porcelaine, par M. Regnier. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 38e année, p. 308; 1839.)

sieurs fabricants. Sous le nom d'encastage *à bâte et contre-bâte*, MM. Ronsse et Pétry, 1837 (417), ont décrit une forme de cazettes permettant d'isoler la pièce du lut qui réunit les étuis ; et, presque à la même époque, l'encastage à cul de lampe, inventé vers 1800 par un figuriste du nom d'Allard, était modifié d'une manière heureuse par M. Régnier, de Sèvres, 1839 (418), que nous avons déjà nommé. Cet encastage perfectionné, qu'on nomme *encastage double* ou *encastage Régnier*, du nom de son inventeur, a l'avantage d'économiser beaucoup plus de place qu'aucun autre encastage et de diminuer considérablement les défauts qu'on appelle *grains*. Nous avons vu pratiquer à Creil, tout récemment, un système bien simple, dit *encastage en lanterne*, applicable à la cuisson des porcelaines tendres et des faïences fines : il facilite le placement des pernettes et donne une grande économie.

Fours et combustibles (*).

Fours. — Les appareils pour la cuisson des poteries ont reçu de grands perfectionnements dans leurs formes et dans

---

(*) *Fours, cuissons, combustibles.*

FRANCE.

419. — Four propre à cuire la faïence avec le charbon de terre, par M. Revol neveu, de Lyon. (*Brev. d'inv.*, t. III, p. 61 ; 31 juillet 1804.)

420. — Four propre à cuire la faïence avec économie de main-d'œuvre et de combustible, par M. Bonnet, d'Apt. (*Brev. d'inv.*, t. VI, p. 256; 18 juillet 1806.)

421. — Four à fritte et à cuire la porcelaine tendre par M. de Bettignies, (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 276; 31 juillet 1818.)

422. — Nouveau four à porcelaine, par M. Guigniet, à Giey (Haute-Marne). (*Brev. d'inv.*, t. XXXVI, p. 55; 16 août 1822.)

423. — Procédés de cuisson dans des fours cylindriques avec l'addition de foyers auxiliaires, par M. Saint-Cricq-Cazeaux. (*Brev. d'inv.*, t. XXV, p. 66; 18 janvier 1823.)

424. — Four à poteries et formes à sucre, par M. Heiligenstein, à Ivry. (*Brev. d'inv.*, t. XXVII, p. 185 ; 16 janvier 1829.)

425. — Four à cuire les faïences, par M. Cartereau, à Sarcelles. (*Brev. d'inv.*, t. XXX, p. 373; 27 janvier 1831.)

426. — Four destiné à cuire toute espèce de produits, four marchant à la

la nature des combustibles employés à les chauffer; sous le premier rapport, les améliorations notables ont plutôt porté

---

houille, par M. Decaen, à Grigny. (*Brev. d'inv.*, t. XXXVIII, p. 413; 6 mai 1834.)

427. — Fours aérothermes, par MM. Lemare et Jametel, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LIV, p. 251; 26 septembre 1834.)

428. — Fourneaux perfectionnés, par M. Lefroy, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XL, p. 329; 29 octobre 1834.)

429. — Four à cuire la faïence au moyen du charbon de terre, par M. Nicolas, à Lyon. (*Brev. d'inv.*, t. LXIII, p. 144; 15 décembre 1836.)

430. — Four à cuire les faïences stannifères, par MM. Tourasse et Pacotte, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXVII, p. 237; 20 mars 1838.)

431. — Four à faïence fine, par M. Huart de Nothomb. (*Brev. d'inv.*, t. LIII, p. 303; 26 juin 1839.)

432. — Système de ventilation à froid et à air chaud, applicable aux fours à verreries et aux fours à poteries, par M. Fontenay, à Plain-de-Walsch. (*Brev. d'inv.*, t. LXXI, p. 1; 18 juillet 1839.)

433. — Four multiple, par M. Ferand, à Angers. (*Brev. d'inv.*, t. LXXIII, p. 471; 15 janvier 1840.)

434. — Four à l'usage des arts céramiques, par M. Bonnet, d'Apt. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. V, p. 53; 26 juin 1845.)

435. — Perfectionnement aux fours à faïence, par MM. Laurin et Mony, à Bourg-la-Reine. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 108; 16 août 1846.)

436. — Four à porcelaine chauffé à la houille, par MM. Vital-Roux et Merkens, à Noirlac (Cher). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 114; 5 septembre 1846, et *Bulletin*, 46e année, p. 380.)

437. — Fours à porcelaine chauffés par des fours à coke, par MM. Desbrulais et Ollivier, à Pont-Rousseau (Loire-Inférieure). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. X, p. 170; 9 janvier 1847.)

438. — Cuisson de la porcelaine par les gaz de la tourbe, par M. Renard, de Saint-Gond. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 46e année, p. 161; 1847.)

439. — Four à porcelaine : cuisson dans le même four et simultanément, par le même feu, de la porcelaine dure et des porcelaines tendres, des porcelaines opaques, des grès, des terres de pipe et des faïences de toute nature, par M. Vieillard, à Bordeaux. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. X, p. 97; 26 mars 1847.)

440. — Four chauffé à la houille et servant à cuire des objets en porcelaine, principalement des boutons, par M. Bapterosses, à Paris. (10 mai 1847.)

441. — Nouveau mode de cuisson de la porcelaine, par M. Merkens, à Paris. (18 janvier 1850.)

442. — Système de four à porcelaine, faïence, etc., par M. Barbe, à Foescy (Cher). (4 novembre 1850.)

443. — Système de cuisson au gaz et à l'air chaud dans tous les fours à poteries, par M. Michelet, à Grigny. (22 novembre 1850.)

sur l'espèce de fours qu'on nomme en céramique *fours à alandiers*. Ces fours, qui paraissent avoir été construits en France pour la première fois vers 1769, par P. Guettard, à la Manufacture de Sèvres, à l'époque où l'on commençait à fabriquer la porcelaine dure, n'avaient, à l'origine, ni second laboratoire ni seconde voûte. Avant d'arriver à la forme qu'ils ont maintenant, ils ont été successivement modifiés de 1810 à 1836 dans leurs détails et dans leurs dimensions; plusieurs fabricants français ont contribué simultanément à ces modifications; nous citerons : MM. Dihl et Guérard, Alluaud, de Limoges; Dartes et divers fabricants de Paris; enfin la Manufacture de Sèvres.

En Allemagne, on préfère des fours à laboratoire surbaissés; en France, et à Limoges plus particulièrement, on adopte, au contraire, des laboratoires élevés.

---

444. — Méthode de cuisson dite par les flammes combinées du bois et de la houille, applicable aux fours de verreries et de poteries, par M. E. Chevandier, à Cirey (Meurthe). (13 juin 1851.)

445. — Procédé propre à la cuisson de la porcelaine à la houille, par MM. Ronsse et Cie, à Paris. (26 juillet 1851.)

ANGLETERRE.

446. — Nouvelle construction des fours à cuire la poterie, dans laquelle la chaleur est réglée à volonté et la fumée dégagée, par M. J. Bourne, à Derby. (22 novembre 1823.)

447. — Construction de fours à porcelaine et à poterie, par MM. Venable et Turncliff, à Burslem (Stafford). (*Mech. mag.*; février 1842, p. 112; 20 novembre 1841.)

448. — Moyen de conduire et de diriger la chaleur dans les fours à porcelaine et à poterie, par W. Ridgway, à Worthwood. (18 août 1842.)

449. — Construction des fours à porcelaine et des alandiers, par MM. J. Simpson et J. Leddon, à Burslem (Stafford). (*Lond. Journ. of arts*; janvier 1846, p. 405; 24 mai 1845.)

450. — Méthode de construction des fours à cuire la poterie et la porcelaine, par M. J. Maddoch, à Burslem (Stafford). (*Lond. Journ. of arts*; février 1847, p. 33, 25 février 1846.)

451. — Four pour cuire la porcelaine et les autres poteries, par M. A. V. Newton, à Londres. (*London, Journ. of arts*; avril 1848, p. 168; 29 juillet 1847.)

452. — Four pour cuire la porcelaine et la poterie, par M. J. Bourne, à Derby. (*Rep. of pat. inv.*; mars 1848, p. 177; 4 août 1847.)

C'est par Wedgwood notamment que les fours à alandiers furent introduits en Angleterre, dans le Staffordshire, pour cuire la faïence fine; vers 1810, l'usage s'en répandit dans toute l'Europe pour la cuisson de poteries très-différentes.

Dans la fabrication des poteries, le combustible entre pour une très-forte part dans le prix de revient. La cuisson n'est pas continue; on laisse refroidir après chaque cuisson, et on perd ainsi la chaleur accumulée dans les parties supérieures. Plusieurs fabricants ont eu l'idée d'utiliser cette chaleur mise pour ainsi dire en réserve, soit pour cuire des poteries plus tendres n'exigeant pas une température aussi élevée que celle qui règne dans le laboratoire inférieur du four, soit pour cuire des poteries semblables aux premières, au moyen du calorique développé dans des alandiers spéciaux. Dès 1805 et 1806, M. Bonnet, d'Apt (Vaucluse) (420), établissait, d'après ce principe, le premier four composé à plusieurs laboratoires et foyers superposés qui ait été construit et employé.

En 1822, M. le marquis Ginori, dans sa manufacture de Doccia, près Florence, construisait un four à quatre étages superposés pour cuire des poteries de nature différente. Quand la poterie inférieure était cuite, on cessait le feu dans l'étage correspondant, et on le continuait dans les alandiers de l'étage au-dessus.

Des fours analogues, sinon semblables, ont été construits dans des manufactures de produits différents; nous citerons :

Le four de M. Huart de Nothomb, à Longwy (431);

Le four de M. Boch-Buchmann, à Luxembourg;

Le four de M. Guignet, 1822 (422), à Giey, destiné principalement à la cuisson de la porcelaine;

Le four rectangulaire de M. Feilner, à Berlin, pour cuire les pièces de poterie et de faïence commune;

Le four de M. Albrecht, à Berlin, pour cuire la faïence;

Enfin, le four de Sèvres à deux étages superposés des-

tinés tous deux à la cuisson de la porcelaine dure, 1842.

Combustibles. — En même temps que des modifications dans la forme des fours permettaient d'étudier les meilleures conditions pour diminuer le prix de la cuisson, des efforts étaient faits pour remplacer par des combustibles moins chers le bois primitivement employé. Dès 1804 (419), un brevet garantissait à M. Revol, de Lyon, la cuisson de la faïence stannifère avec le combustible minéral, problème difficile qui devait, quarante ans plus tard, donner à M. Mony, de Bourg-la-Reine, 1846 (435), une économie de 50 pour 100 sur la dépense en combustible aux portes mêmes de Paris.

Le combustible minéral, très-répandu dans le Royaume-Uni, servait depuis longtemps à la cuisson de la faïence fine. Les premiers établissements qui furent fondés en France, presque complétement copiés sur les principes admis en Angleterre, firent usage des mêmes procédés et des mêmes modes de cuisson. Cependant, quelques modifications doivent être citées, et nous indiquerons, parmi les plus importantes, l'emploi des alandiers auxiliaires appliqués pour la première fois à Creil par M. Saint-Cricq-Cazeaux, 1823 (423).

La collection des brevets pris en France contient la figure d'un four adopté par M. Decaen, à Grigny, 1834 (426), pour cuire les poteries à la houille, même la porcelaine; on y trouve aussi la description d'un four employé dans la fabrique de Longwy, par M. Huart de Nothomb, 1839 (431).

En Angleterre, la cuisson des poteries avait attiré de même l'attention des fabricants, et les patentes accordées à MM. Bourne, 1823 (446), Venable et Turncliff, 1841 (447), Ridgway, 1842 (448), J. Simpson et Leddon, 1845 (449), J. Maddock, 1846 (450), A. V. Newton, 1847 (451) et J. Bourne, 1847 (452), assuraient à ces manufacturiers le bénéfice de certaines dispositions particulières.

La cuisson économique de la porcelaine dure à l'aide de

la houille paraît avoir été tentée pour la première fois en France, à Lille, vers 1785; on a cuit ainsi pendant douze à quinze mois, mais il ne semble pas qu'il en soit résulté de procédé pratique.

L'emploi du combustible fossile fut repris, en 1816, par MM. Haidinger, dans leur manufacture d'Ellbogen, près Carlsbad; ils employaient, dans des fours cylindriques à sept alandiers, un lignite brun-noir, compacte, très-dense, dont l'usage a complétement remplacé celui du bois depuis 1837 ou 1840.

Quelque temps avant 1844, M. Kühn, directeur de la manufacture royale de Saxe, avait introduit, pour cuire la porcelaine dure, l'emploi d'un charbon fossile, composé d'un mélange de charbon de terre et de lignite, dans la proportion d'une partie de houille sur trois de lignite.

C'est vers 1846 que la cuisson de la porcelaine dure, à l'aide de la houille pure, fut définitivement établie en France dans la fabrique de Noirlac, par MM. Vital-Roux et Merkens.

Les avantages de ce procédé de cuisson économique ont été constatés par l'usage continu qu'on en a fait dans la Manufacture de Sèvres. Le simple exposé de la question suffit pour en faire apprécier l'importance.

Si l'on compare seulement les pouvoirs calorifiques du bois et de la houille (436), on trouve que 120 stères de bois, pesant ensemble 42,000 kilogrammes, ont été remplacés par 16,500 kilogrammes de houille; 1 kilogramme de bois, dont le pouvoir est de 3,000 unités, a été remplacé par $0^k,39$ de houille, dont le pouvoir calorifique, à raison de 7,000 unités par kilogramme ne dépasse pas 2,730 unités.

L'économie sur le nombre de calories dépensées serait donc, dans cette circonstance, d'environ 10 pour 100, abstraction faite des prix relatifs des deux combustibles.

La diminution sur le prix de revient de la porcelaine résultant de l'emploi de la houille doit varier, on le conçoit,

avec la position des manufactures : on admet en moyenne que la valeur du bois consommé pour cuire les pièces de porcelaine le plus ordinairement employées, les assiettes, par exemple, représente les 30 pour 100 du prix de revient; la réduction due à l'emploi de la houille serait d'environ 16 pour 100. L'adoption générale de ce procédé doit amener, comme conséquence forcée, le déplacement de la fabrication de cette poterie; il faut, en effet, au moins sept à huit parties de houille pour cuire une partie de porcelaine. On conçoit, d'après cela, qu'il serait beaucoup plus économique de transporter les pâtes toutes préparées vers les mines de houille, que de faire arriver la houille près des carrières de kaolin.

La cuisson à la houille, donnant de la fumée pendant la combustion, exerce sur les fonds de couleur dits *de grand feu* une influence tantôt nuisible et tantôt favorable. Les fonds bleus ne prennent aucun glacé, ils sortent noirs et altérés; on a remarqué que les fonds céladon, au contraire, cuisaient avec une nuance et une teinte beaucoup plus agréables; le vert de chrome, dit *vert au grand feu*, se comporte de même.

La possibilité de cuire la porcelaine dure au moyen des *flammes combinées* du bois et de la houille, procédé proposé par M. E. Chevandier, 1851 (444), doit permettre de donner économiquement à l'atmosphère des fours à porcelaine une composition telle, qu'on y puisse cuire avec succès et à volonté les couleurs qui exigent, pour être complètes, soit une atmosphère réductive, soit une atmosphère oxydante.

Les gaz qui, par leur combustion, peuvent produire une température élevée, sont susceptibles d'être employés à la cuisson des poteries; plusieurs tentatives ont été faites dans ce sens. Un fait positif que nous pouvons faire connaître est relatif à la cuisson de la porcelaine dure au moyen du gaz extrait de la tourbe; des résultats satisfaisants étaient obtenus dans cette voie par M. Renard, à Saint-Gond, près

Étoges (Marne), 1847 (438), et, vers la même époque, MM. Desbrulais et Ollivier, à Pont-Rousseau, 1847 (437), puis, quelques mois plus tard, M. Huart, de Nothomb, se laissaient séduire par l'idée d'un combustible brûlant sans laisser de cendres, devant donner vraisemblablement économie de combustible, cuisson plus égale, altération moins grande des cazettes et de la chemise du four, enfin réduction notable dans les prix de l'encastage. C'est pour atteindre ce but bien complexe que M. Huart, de Nothomb (brevet du 25 septembre 1847), utilise les gaz des hauts fourneaux, que MM. Desbrulais et Ollivier disposent un four à porcelaine chauffé par des gaz qui s'échappent des fours à coke, et enfin que M. Michelet, de Grigny (443), cherche à cuire au moyen du gaz et de l'air chaud.

Nous terminerons ici la liste des essais propres à économiser le combustible qui entre, ainsi que nous l'avons dit, pour une si forte part dans le prix de revient des poteries et surtout dans le prix de revient des porcelaines.

Passons aux moyens proposés pour augmenter la valeur des objets fabriqués.

Polissage (*).

On sait que les pièces de poterie, dont la pâte est ramollissable sous l'influence de la température nécessaire pour la cuire, exigent, pour être maintenues dans leur forme, l'emploi de supports, de cerces, de points d'appui, qui doivent être dépouillés de glaçure, lorsque cette glaçure et la pâte cuisent en même temps. Un grand progrès, parti-

(*) *Polissage et émaillage des pieds.*

453. — Moyen pour obtenir toute espèce de pièces de porcelaine dure à pieds émaillés et pièces couvertes à bords émaillés, par M. D. Denuelle, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIX, p. 70; 17 août 1840.)

454. — Polissage appliqué aux objets de porcelaine, par M. Bougon. (Brongniart, *Traité des arts céramiques*, 2e édit., t. II, p. 346.)

455. — Moyen de conserver l'émail sous les pieds des pièces de porcelaine, par M. Hébert, à Rouen. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VI, p. 71; 12 mars 1846.)

culièrement pour la porcelaine dure, fut réalisé le jour où l'on eut l'idée de polir, comme le fait le lapidaire, à l'aide du tour, les parties nécessairement sans brillant; on l'appliqua même pour enlever les *grains*, qui sont la cause d'une grande partie des rebuts. M. Brongniart paraît être le premier qui, vers 1806, ait introduit en France le polissage des grains et des pieds des pièces de porcelaine dure; en Allemagne, cette opération était bien pratiquée dès 1798, mais il semble que ce soit à M. Bougon (454), anciennement propriétaire de la manufacture de Chantilly, qu'on doive le premier établissement de tours à polir bien montés, marchant avec une grande rapidité, mus par un puissant moteur.

L'art du polissage est aujourd'hui pratiqué presque partout; il l'est à Paris avec une grande adresse; il comprend des opérations assez distinctes, savoir : l'enlèvement des grains, le polissage des pieds, des bords et de toutes les parties qui n'ont pas reçu de couverte; ensuite le sciage et le perçage de la porcelaine. Nous citerons, comme ayant pratiqué ces opérations avec une grande habileté, MM. Boquet, à la Manufacture de Sèvres; Bessin, quai aux Fleurs, à Paris, et Langry, impasse de la Pompe, également à Paris.

On a cherché, dans d'autres méthodes, le moyen de donner aux pieds des assiettes, des vases, etc., le poli flatteur que donne la couverte : les uns, comme M. Denuelle, 1840 (453), et comme plus tard M. Hébert, 1846 (455), ont émaillé les parties, en faisant porter au four les pièces à cuire sur une bague cachée sous le fond; les autres ont couvert les parties dépourvues de glaçure d'un émail plus fusible, dont ils développaient le brillant par une cuisson de moufle. Pendant longtemps, à la Manufacture de Sèvres, on a mis sous le dessous des pièces à fond plat, dans la gorge des tasses, pots à l'eau, etc., une couche d'émail blanc qu'on cuisait au feu de moufle et qu'on nommait *blanc de gorge*.

Perfectionnement dans la décoration des poteries (*).

Pendant qu'en Angleterre on cherchait à rendre la faïence plus dure et plus résistante, on ne négligeait rien pour lui

---

(*) *Décoration des poteries. — Broyage et pyromètres métalliques.*

456. — **Machine pour broyer les couleurs, par M. Lemoine, à Paris.** (*Brev. d'inv.*, t. XXIV, p. 160; 3 août 1822.)

457. — **Pyromètre métallique, composé de deux métaux de dilatation différente, propre à apprécier les hautes températures, par MM. Sorel et Artus, à Alençon (Orne).** (*Brev. d'inv.*, t. XXIII, p. 323; 18 mai 1827.)

458. — Décoration des poteries, **par M. L'Hôte, à Paris.** (16 mai 1851.)

459. — Procédés de peinture sur porcelaine, verres, cristaux, etc., par lesquels on peut ménager à volonté du blanc sur le fond même, et en vue du dessin qu'on veut reproduire, par MM. Ernie et Couderc, à Paris. (31 mai 1851.)

Impression et décor, façon anglaise.

FRANCE.

460. — Méthode d'imprimer des dessins sur poterie, par MM. Potter, père et fils. (*Brev. d'inv.*, t. IV, p. 188; 21 décembre 1802.)

461. — Moyen d'appliquer sur toute faïence ordinaire des dessins qui produisent des herborisations, par M. Stevenson, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. IV, p. 13; 27 juin 1806.)

462. — Impression de toutes sortes de dessins sur faïence, terre de pipe, etc., etc., par MM. Stone, Legros d'Anizy, et Coquerel. (*Brev. d'inv.*, t. VII, p. 197; 26 février 1808.)

463. — Moyen de peindre ou imprimer la porcelaine sous couverte, par M. Neppel, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. VIII, p. 73; 10 mars 1809.)

464. — Impression sous couverte sur toute espèce de poterie, par M. Méry, à Choisy-le-Roi. (*Brev. d'inv.*, t. VIII, p. 75; 25 novembre 1814.)

465. — Impression sous couverte sur faïence, façon anglaise, par MM. Paillard frères, à Choisy-le-Roi. (*Brev. d'inv.*, t. X, p. 110; 30 mars 1818.)

466. — Procédés d'impression sur faïence à l'aide de pierres lithographiques, par M. Legros d'Anizy. (*Brev. d'inv.*, t. VII, p. 202; 30 mars 1818.)

467. — Procédés à l'aide desquels on imprime sur porcelaine, poteries, etc., etc., par épreuves et contre-épreuves, des empreintes tirées de planches gravées à l'ordinaire, dont on augmente ou diminue à volonté les dimensions du premier type ou de l'original, en conservant toute la pureté du premier dessin; par M. Gonord, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XXIV, p. 95; 25 juillet 1818.)

468. — Application de la lithographie au décor de la porcelaine, par M. Honoré, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XIV, p. 304; 31 janvier 1822.)

469. — Procédés propres à la fabrication de la poterie anglaise, avec des

donner en même temps plus d'éclat et de richesse; la qualité des couleurs s'améliorait, leurs nuances devenaient

---

matériaux tirés du sol français, par M. Boudon de Saint-Amans, à Passy. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. XVI, p. 1; 27 septembre 1822.)

470. — Décoration perfectionnée des faïences fines, par M. Decaen, à Grigny. (*Brev. d'inv.*, t. LXIV, p. 432; 22 juillet 1837.)

471. — Application des procédés de la presse typographique et de la gravure en relief à la décoration des poteries, par M. de Saint-Amans. (*Bulletin*, 46e année, p. 626 et 629; 1844.)

472. — Production de l'oxyde de cobalt, par M. Willard, à Strasbourg. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VI, p. 5; 22 décembre 1845.)

473. — Procédés d'impression sur porcelaine et sur autres poteries, par M. Roussel, à Paris. (7 septembre 1850.)

474. — Perfectionnement dans la décoration de tous objets en porcelaine et autres matières plastiques, par MM. Lebeuf-Milliet et Cie, à Creil. (18 janvier 1851.)

475. — Application et reproduction d'impression de peintures sur porcelaine tendre et dure de toute espèce, et sous couverte ainsi que sur toute poterie en général, par M. Percheron, à Paris. (7 mai 1851.)

ANGLETERRE.

476. — Nouveau moyen de décorer la porcelaine avec l'argent, la platine, l'or, etc., etc., par M. Warburton, à Cobridge (Stafford). (13 février 1810.)

477. — Nouveau moyen d'obtenir des empreintes de gravures de diverses couleurs, et de les transporter sur la faïence, la porcelaine et le verre, par M. J. Potts, à Derby. (17 septembre 1831.)

478. — Procédé pour décorer les porcelaines, les grès, les faïences, par M. Embrey, à Stoke-upon-Trent (Stafford). (14 avril 1835.)

479. — Moyen de transporter les ornements de plusieurs couleurs sur le verre, la porcelaine, la faïence, par M. W. Potts, à Burslem (Stafford). (3 décembre 1835.)

480. — Procédé propre à appliquer les fonds de couleur sur la porcelaine et les poteries, afin de pouvoir peindre dessus des fleurs et des ornements d'une manière prompte et économique, par M. J. Wood, à Burslem (Stafford). (16 décembre 1839.)

481. — Moyen de produire des dessins sur la porcelaine, par M. C. J. Hullmandel, à Londres. (*London, Journ. of arts*; janvier 1846, p. 398; 22 mai 1845.)

482. — Impression de dessins sur porcelaine, par M. G. H. Fondrinier, à Hanley (Stafford). (23 juillet 1846.)

483. — Boîtes à pâtes et autres vases de porcelaine, par M. J. Ridgway, Cauldon-Place. (*London, Journ. of arts*; juillet 1848, p. 324; 21 octobre 1847.)

484. — Procédé pour orner et decorer la porcelaine et les poteries, par M. Th. Walker, à Hanley (Stafford) (20 novembre 1847.)

plus variées, et les procédés mécaniques à l'aide desquels on les appliquait, se perfectionnaient de jour en jour.

---

485. — Impressions de dessins sur porcelaine, par M. E. Pratt, à Fenton (Stafford). (31 décembre 1847.)

486. — Perfectionnements dans la fabrication des poteries décorées, par M. H. Baddeley, à Shelton (Stafford). (*Lond. Journ. of arts;* août 1851, p. 148.) (17 octobre 1851.)

Couleurs et procédé de posage.

487. — Moyen d'obtenir au grand feu certaines couleurs nouvelles sur porcelaine dure, par M. Honoré, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XIV, p. 303; 31 janvier 1822.)

488. — Recherches sur le *pink colour*, par M. Malaguti. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 433; 25 avril 1836.)

489. — Couleurs vitrifiables applicables au décor de la gobeletterie, par M. de Fontenay, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXVI, p. 166; 19 août 1836.)

490. — Décoration des cristaux dans lesquels il entre du plomb, par M. J. F. Robert, à Sèvres. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 272; 6 mars 1838.)

491. — Fabrication et coloration de la porcelaine émaillée, par M. Halot, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXVII, p. 309; 13 juin 1838.)

492. — Couleurs pour porcelaine. (Brongniart, *Traité des arts céramiques*, 2e édition, t. II, p. 507; 1844.)

Application des métaux, émaux, pierreries, etc., sur les poteries.

493. — Application des couvertes métalliques couleur d'or, d'argent, d'acier, sur porcelaine, etc., par MM. Marquis de Paroy et Guédet, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 264; 17 juillet 1818.)

494. — Procédés propres à purifier l'argent et à l'appliquer sur porcelaine, par M. Parcheminier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XV, p. 199; 21 décembre 1822.)

495. — Emploi des ornements en pierreries appliquées aux meubles, etc., par M. Goupil, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLVIII, p. 460; 20 mars 1838.)

496. — Incrustation dans les meubles de porcelaine, cristaux, etc., par M. Guilbert-Danelle, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLVI, p. 328; 26 août 1839.)

497. — Émail applicable sur verre et sur porcelaine, par MM. André et Baudy, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LXXVII, p. 490; 4 mars 1842.)

498. — Application du métal à la décoration de la porcelaine, par M. A. Rousseau, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. I, p. 100; 12 octobre 1844.)

499. — Dorure sur porcelaine, par M. Grenon. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VII, p. 109; 30 avril 1846.)

500. — Application des pierreries, etc., sur les porcelaines, par M. Marceaux, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 4; 17 octobre 1846.)

501. — Dorure à l'or léger, par MM. Dutertre frères, à Paris; 12 décembre 1850.)

En France, la décadence de la faïence commune ne présentait aucune ressource aux décorateurs qui dirigeaient tous leurs efforts vers la porcelaine dure, en cherchant à lui appliquer les moyens anglais. Au nombre de ceux-ci, les procédés d'impression attribués par M. Shaw à Sadler et Green pour l'application sur glaçure, à John Turner de Cangley (Salop) pour la coloration bleue sur porcelaine tendre et sur faïence, les procédés d'impression, qui,

---

502. — Argenture sur biscuit, par M. Gille, à Paris. (15 avril 1850.)

503. — Application de l'or sur porcelaine, par M. J. Petit, à Paris. (22 janvier 1851.)

Amélioration des poteries anglaises.

504. — Perfectionnements dans la fabrication des poteries anglaises, par M. Mason. (23 juillet 1810.)

505. — Fabrication d'une porcelaine transparente ou opaque, nommée *lithophanique*, par M. A. G. Jones, à Londres. (13 mars 1828.)

506. — Nouvelle fabrication de la porcelaine, par MM. W. G. Turner et H. Minton, à Stoke-upon-Trent. (*Repert. of pat. inv.*; juin 1840, p. 317; 22 juin 1839.)

507. — Fabrication de la porcelaine pour pavage et mosaïque, par MM. A. Singer et H. Pether, à Londres. (23 août 1839.)

508. — Machines et appareils pour fabriquer la porcelaine, par M. H. Trewkitt, à Newcastle-on-Tyne. (4 décembre 1839.)

509. — Préparation des moules de porcelaine et de poteries, au moyen de laquelle ils sont rendus plus solides, par M. J. Ridgway, à Cauldon-Place (Stafford). (*Mech. mag.*; avril 1840, p. 225; 11 janvier 1840.)

510. — Perfectionnements dans la fabrication des porcelaines et des poteries, par M. J. Ridgway et Watt, à Cauldon-Place. (21 janvier 1840.)

511. — Fabrication de la porcelaine, de la faïence et des poteries de toute espèce, par M. W. Brown, à Glasgow. (3 juin 1843.)

512. — Fabrication de la porcelaine et des objets en mosaïque, par M. Boote, à Burslem (Stafford). (*Engeneer's journ.*, mai 1844, p. 154; 5 octobre 1843.)

513. — Fabrication de la porcelaine et autres objets analogues, par M. Wall, à Manchester. (5 octobre 1843.)

514. — Fabrication des produits céramiques, émaux et pâtes vitrifiées, par MM. H. Skinner et G. Walley, à Stockton-upon-Tees (Durham). (20 novembre 1845.)

515. — Perfectionnements dans la fabrication des poteries, par M. Wentworth-Buller, à Londres. (*Lond. Journ. of arts*; août 1850, p. 17; 3 mai 1849.)

516. — Perfectionnement des poteries et de la porcelaine, par M. Hodge, à Saint-Austell (Cornouailles). (*Mech. mag.*; juin 1852, p. 467; 2 octobre 1851.)

vers 1808 (462), avaient été pratiqués sur une assez grande échelle, se plaçaient au premier rang; mais c'est surtout dans la période de 1816 à 1822 que les essais d'importation en France d'une faïence fine, analogue aux cailloutages anglais, font prendre aux procédés de décoration par voie d'impression un essor considérable. En 1809, M. Neppel, à Paris (463), applique à la décoration de la porcelaine sous couverte l'impression en couleur. M. Méry, à Choisy-le-Roi, en 1814 (464), en étend l'emploi sur toute espèce de poterie. MM. Paillard frères, également de Choisy-le-Roi, en 1818 (465), améliorent dans plus d'un détail ce procédé prompt et économique. A la même époque, M. Legros, d'Anisy (466), propose de remplacer par l'impression lithographique l'impression que donne la gravure à la façon de la taille-douce.

En 1822, M. Saint-Amans (469), que nous citerons encore, faisait connaître dans tous ses détails la fabrication et la décoration de la faïence fine anglaise; dans un brevet d'importation, dans des additions qu'il y a jointes les années suivantes, enfin dans les brevets de perfectionnements qu'il a pris ensuite, il développe la construction des moufles, les méthodes d'imprimer en bleu sous couverte (blue printing), les appareils propres à engober (blow-box), les procédés employés pour imprimer avec la gélatine (black printing), un outil propre à faire des marbrures sur cru (serpenting box), des perfectionnements dans la préparation de l'oxyde de cobalt, la mise en couverte directement sur l'impression, etc.

Vers la même époque, M. Honoré, de Paris (468), appliquait les procédés lithographiques au décor de la porcelaine; antérieurement (1818), M. Gonord, à Paris (Seine) (467), par un ingénieux tour de main, augmentait ou diminuait au gré de ses désirs les épreuves qu'une gravure en creux d'une dimension déterminée pouvait lui procurer; et enfin MM. Decaen frères, 1837 (470), obtenaient

une décoration perfectionnée des poteries par le procédé de l'impression polychrome, au moyen de planches gravées en relief. Puis M. Saint-Amans, 1843 (471), proposait de remplacer par l'application des procédés de la presse typographique et de la gravure en relief sur bois, pierres lithographiques et clichés, l'usage en pratique de la gravure en creux.

Pendant qu'en France on s'occupait à tirer parti des procédés anglais et qu'on cherchait à les répandre, on travaillait, en Angleterre, à les perfectionner, et les noms de Warburton, 1810 (476), de J. Potts, 1831 (477), d'Embrey, 1835 (478), de W. Potts, 1835 (479), de Wood, 1839 (480), de Hullmandel, 1845 (481), de Ridgway, 1847 (483), de Pratt, 1847 (485), et de Baddeley, 1850 (486), témoignent assez des efforts qu'on faisait de l'autre côté du détroit pour populariser les cailloutages et les porcelaines tendres à décors sous couverte.

En Allemagne et en France, la porcelaine dure était à l'ordre du jour, et l'on songeait plutôt encore à améliorer les assortiments de couleurs que les procédés de les appliquer. Lors de la paix générale, l'art de fabriquer les couleurs propres à la décoration des porcelaines dures avait atteint déjà, dans les manufactures royales de l'Allemagne, un haut degré de perfection. En 1806, la manufacture de Vienne avait préparé pour la Manufacture de Sèvres un assortiment très-complet de belles et bonnes couleurs pour peindre, bien résistantes et bien glacées; en 1838 et 1842, elle renouvela cet assortiment, en le rendant, sous les inspirations de M. Leitner, plus complet et plus riche, preuve des nouveaux progrès que la science du chimiste avait fait faire, au grand avantage de l'art.

Mais en France surtout on a donné les plus grands soins à la préparation des couleurs vitrifiables.

A la tête de cette fabrication s'était placée et maintenue la Manufacture de Sèvres, qui a de tout temps trouvé dans

ses propres ressources les moyens de reproduire avec une scrupuleuse vérité les chefs-d'œuvre du Musée du Louvre. Et c'est avec une vive satisfaction, que nous avons vu l'Angleterre elle-même, le lendemain de l'Exposition universelle, en fondant son école de Marlborough-House, demander comme une faveur d'obtenir de Sèvres un assortiment de ses couleurs.

En dehors de la Manufacture, s'inspirant des besoins d'une grande artiste, Mme Jacotot, dont le nom est universellement connu, M. Pannetier, artiste aussi, joignait à des connaissances profondes dans l'art lui-même, des notions étendues de chimie pratique.

A Paris, Mortelèque, auquel la supériorité de ses produits avait assuré des débouchés dans l'Europe entière; Desfossés, autrefois préparateur des couleurs à la Manufacture de Sèvres; Colville, qu'une médaille de seconde classe a récompensé de ses efforts, tous continuaient la réputation dignement acquise des couleurs vitrifiables préparées en France, et suivaient la voie tracée d'abord par les travaux de Dihl, puis par ceux de Bourgeois.

Quelques nouveautés doivent être signalées :

Le bleu d'outremer préparé par Mortelèque en imitation du beau bleu préparé pour la première fois par la manufacture de Vienne, 1806 (Musée céramique);

Le bleu turquoise pour porcelaine dure, qui, comme couleur de fond, a le plus grand éclat et rappelle l'ancien bleu turquoise des porcelaines de Sèvres, couleur que les Anglais appellent *french green* (vert français), encore de Mortelèque;

Le vert de prés et le vert bleuâtre, tous deux préparés par Pau, de Paris, d'une manière tout à fait remarquable;

Les rouges de M. Pannetier;

Le jaune pour les chairs trouvé en 1819 par M. J.-F. Robert, artiste paysagiste de la Manufacture de Sèvres;

Le gris de platine préparé pour la première fois par la Manufacture de Sèvres.

Nous citerons comme venant d'Allemagne :

Le jaune et le noir d'urane préparés par Leitner, de Vienne ;

Les verts de chrome de toutes nuances préparés par la manufacture de Meissen ;

Le bleu d'outremer découvert par la manufacture impériale d'Autriche.

En Angleterre, on fait aujourd'hui quelques couleurs vitrifiables, qui se distinguent surtout par leur bon marché. L'une des plus remarquables est le carmin, qui joint au mérite d'un prix très-modéré celui non moins apprécié des peintres de fleurs d'être d'une grande fraîcheur et d'un très-beau glacé. Citons enfin, comme une innovation curieuse partie d'Angleterre, la préparation de la couleur généralement connue sous le nom de *pink colour*, matière remarquable par sa composition chimique, qui donne sous couverte, sur faïence, des impressions d'un rose très-agréable et très-économique. C'est en 1836 (488) qu'un habile chimiste de la Manufacture de Sèvres, M. Malaguti, appliquant à l'industrie la science la plus pure, faisait connaître la nature singulière de cette substance et donnait les moyens de la reproduire.

Les couleurs de Vienne, toutes celles d'Allemagne en général, sont moins fusibles et cependant plus glacées que les couleurs fabriquées en France ; on les cuit à une température plus élevée. On trouve dans la composition spéciale des couleurs tendres une plus grande facilité pour la peinture d'art ; on a pu rendre en France cette fusibilité convenable pour peindre comme on peint la poterie, le cristal lui-même, ce composé si facilement ramollissable qu'il est le fondant dont se servent la plupart des verriers pour confectionner les couleurs qu'ils appliquent sur le verre. C'est à M. J.-F. Robert, ancien peintre paysagiste à la Manufacture de Sèvres, inventeur des laques qui portent son nom, qu'on doit la création de la palette du peintre sur cristal, si perfectionnée, qu'elle rivalise avec celle du pein-

tre sur porcelaine : il a doté la France d'une industrie nouvelle, qui fait à notre commerce, sur les marchés étrangers, le plus grand honneur.

Mais les couleurs dures, si brillantes par leur glacé, qu'on nomme couleurs de *grand feu*, n'étaient pas négligées.

Le vert de chrome au grand feu, préparé pour la première fois par M. Brongniart, vers 1804, était amélioré et recevait, vers 1812, une richesse inouïe jusqu'alors. En 1822, M. Honoré (487) augmentait de quelques nuances ces couleurs, très-peu nombreuses à cause de la température nécessaire pour les cuire, et donnait le moyen de les obtenir économiquement; vers 1831, MM. Bunel et Paul Noualhier, à Sèvres, obtenaient des résultats analogues de la mise en pratique des fonds colorés placés immédiatement par immersion sur la porcelaine dégourdie. En 1837, M. Halot, de Paris (491), établissait d'un seul coup par engobage des colorations variées avec réserve sous couverte, à l'aide de procédés qu'il devait amener à l'état de progrès que l'Exposition de Londres nous a mis sous les yeux. Plus tard, vers 1838, M. Discry et Talmours, à Paris, ajoutaient au nombre de ces couleurs ; en 1846, MM. Fouques et Arnoux, de Toulouse, déposaient au Musée de Sèvres une collection riche et complète de fonds au grand feu, datant de 1844, posés par des méthodes analogues.

Une découverte toute française, qui date de 1839, et qui fit grande sensation lors de son apparition, fut celle des couleurs dures de moufle dites de *demi-grand feu;* elle est due à M. Francisque Rousseau : on sait que ces couleurs brillantes et glacées peuvent recevoir la dorure et les autres métaux comme les couleurs de grand feu. Les couleurs de moufle ordinaires obligent, pour présenter le même effet décoratif, à des réserves ou à des grattages coûteux.

Il n'y a pas jusqu'à la décoration par l'or, par le platine et par l'argent, qui n'ait été l'objet de quelques recherches.

Les lustres burgos et autres, d'un effet si brillant sur les

cailloutages anglais, sont reproduits sur nos faïences et leur application étendue à la porcelaine dure. Déjà vers 1806 la dorure en relief était très-bien exécutée sur la porcelaine de Vienne; elle a été perfectionnée. On doit à M. Leitner d'avoir pu faire l'emploi sur cette même poterie du platine métallique avec un brillant et une solidité remarquables; mais, au point de vue commercial, ces produits coûteux ne peuvent être employés, et la dorure n'offre jamais cette condition de durée si remarquable dans les dorures de Sèvres. En 1845, M. Rousseau (498) cherche à lui donner plus de solidité en l'appliquant sur une couche de platine.

En 1846, M. Grenon (499) obtient le même résultat au moyen de deux couches superposées, la première cuite à un feu très-développé.

L'argent, que son altérabilité sous l'influence de l'hydrogène sulfuré rendait d'un emploi restreint, reçoit une application plus étendue par les procédés de M. Rousseau (498). On l'amalgame avec l'or en le couchant sur un aplat de ce dernier métal; depuis 1844 on l'applique sur des pièces richement dorées, qui prennent, par l'alliance des deux métaux, ou brunis ou mats et brunis à l'effet, une originalité très-grande.

Nous avons dit plus haut l'heureuse application de l'argent mat sur le biscuit de porcelaine que M. Gille (502) avait mis à l'Exposition de Londres.

Mais, si l'on cherche à donner de la solidité, de la résistance à l'or, à l'argent, au platine, comme le luxe s'étend tous les jours et pénètre partout, il faut aussi des décorations à bas prix. En 1836, le chatoyant d'or, l'or de Meissen, l'*or léger,* prend une vogue extrême, car il est d'une grande économie; un brevet d'importation, pris en 1850 (501), permet d'étendre ce métal précieux sur quantité d'articles de Paris dont les débouchés s'accroissent.

Mentionnons encore, pour terminer les méthodes d'or-

nementation de la porcelaine, l'application des émaux sur paillons, par M. Rousseau, ainsi que celle plus moderne encore des pierreries et des métaux ciselés, par M. Marceaux (500). Ces procédés de décoration donnent aux pièces sur lesquelles on les emploie une coquetterie qui rappelle quelques-unes des jolies pièces de Sèvres. En Angleterre, ce genre d'ornementation est devenu, dans ces dernières années, l'objet d'une assez grande vogue.

Objets divers (*).

Plusieurs faits de quelque importance n'ont pu trouver place dans l'exposé qui précède : on a publié de nombreuses

---

(*) *Objets divers. — Céramique en général, pâtes et glaçures.*

517. — Terres imitant les poteries anglaises, par M. Ollivier, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. I, p. 129; 27 juillet 1791.)

518. — Pâte rouge non émaillée, propre à fabriquer toute espèce de vases, par MM. Utzschneider et Cie, à Sarreguemines (Moselle). (*Brev. d'inv.*, t. III, p. 33; 14 février 1804.)

519. — Pâte avec laquelle on fait des bordures, médaillons et figures en relief, etc., par M. Nast, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XIV, p. 216; 13 mai 1810.)

520. — Nouvelle pâte propre à faire de la porcelaine, et manière de faire un émail propre à cette porcelaine, par M. Desprez fils. (*Brev. d'inv.*, t. VII, p. 80; 28 avril 1812.)

521. — Pâte pour fabriquer en grande dimension les vases de porcelaine tendre, par M. H. de Bettignies, à Saint-Amand-les-Eaux (Nord). (*Brev. d'inv.*, t. XVI, p. 276; 31 juillet 1818.)

522. — Nouvel émail à porcelaine, par MM. Cerfweil et Baruchweil, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. II, p. 328; 28 juin 1820.)

523. — Procédés propres à faire la faïence à l'instar de celle d'Albisola, par M. Siry cadet, à Toulouse (Haute-Garonne.) (*Brev. d'inv.*, t. XXXII, p. 239; 8 septembre 1821.)

524. — Fabrication de terre cuite, par M. Amédée Lambert, à Rouen. (*Brev. d'inv.*, t. LXIV, p. 431; 22 juillet 1837.)

525. — Faïences émaillées ingerçables, par MM. Pichenot et Cie, à Paris, (*Brev. d'inv.*, t. LXXII, p. 433; 25 mai 1840.)

526. — Têtes à poupées en porcelaine, par M. J. Petit. (*Brev. d'inv.*, t. LXII, p. 489; 1er juin 1843.)

527. — Pâte à porcelaine, par M. Burguin, à Crécy (Cher). (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. IX, p. 148; 25 janvier 1847.)

modifications aux compositions des pâtes; un ouvrage de technologie seul peut les indiquer; néanmoins, il y aurait

---

528. — Application du kaolin rose, par M. Lecoq, à Clermont-Ferrand. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. X, p. 96; 23 mars 1847.)

529. — Machine propre à la fabrication des objets et vases en terre dite *céramique Chevalier*, par M. Chevalier, à Bordeaux. (26 octobre 1848.)

530. — Procédés propres à la fabrication de la poterie, par M. Heiligenstein. (31 octobre 1848.)

531. — Moyen de fabriquer la faïence blanche à l'épreuve du feu, par M. Niel de Saint-Julien, à Varages, près Brignolles (Var.) (19 mars 1849.)

532. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des porcelaines et cristaux, par M. J. Petit, à Fontainebleau. (3 avril 1849.)

533. — Fabrication de faïence et de porcelaine, par MM. Smith et Skinner, à Paris. (26 avril 1849.)

534. — Perfectionnements dans la cuisson et la fixation des ornements sous couverte, par M. Boote, de Londres. (15 décembre 1849.)

535. — Fabrication des baignoires, bassins, réservoirs pour corps liquides, mous ou solides, en plusieurs pièces, au moyen de la faïence ingerçable ou non, par Mme veuve Pichenot. (6 juillet 1850.)

536. — Composition de terre propre à la poterie pour vases chimiques ou autres, par M. Hutan, à Beauvais. (24 décembre 1850.)

537. — Application, à la vitrification de l'émail de la faïence, du fourneau servant à vitrifier l'émail de la terre de pipe, par M. Niel de Saint-Julien, à Varages (Var). (11 août 1851.)

Lithophanie et émaux ombrants.

538. — Pâte de porcelaine lithophane, par M. de Bourgoing. (*Brev. d'inv.*, t. XLVI, p. 133; 12 janvier 1827.)

539. — Émail ombrant, par M. du Tremblay. (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 42e année, p. 337, 443, 449, 471 et 473; 1843.)

Dents en pâte de porcelaine.

540. — Fabrication des dents et râteliers en pâte minérale incorruptible, par M. Dubois de Chemant. (*Brev. d'inv.*, t. I, p. 165; 6 septembre 1791.)

541. — Fabrication des dents minérales artificielles, par M. Picard, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XL, p. 420; 23 juillet 1836.)

542. — Perfectionnement dans la fabrication des dents factices, par M. Perrin, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. XLIV, p. 334; 11 juillet 1838.)

543. — Fabrication des dents artificielles, par M. Nelson, à Paris. (*Brev. d'inv.*, t. LIV, p. 124; 12 novembre 1841.)

Boutons en pâte céramique et autres objets.

544. — Fabrication des boutons applicable aux anneaux en pâte de porcelaine, etc., etc., par M. R. Prosser, de Birmingham. (*Mech. mag.*; décembre 1840, p. 592; 17 juin 1840.)

quelque injustice à passer sous silence plusieurs observations intéressantes au point de vue tant industriel que scientifique. En première ligne il faut citer les travaux de M. Barral sur les faïences à glaçure stannifère, et les produits de M. Pichenot, 1840 (525 et 535); puis les terres cuites de M. Lambert, de Rouen, 1837 (524), les terres rouges de M. Siry, de Toulouse, 1821 (523); les faïences d'Avisseau, celles de Landais, tous les deux de Tours.

Des changements apportés dans la composition des pâtes ont souvent amené l'amélioration notable de la poterie, et quelquefois il en est résulté, dans certaines conditions, un produit en quelque sorte nouveau. L'emploi de kaolins particuliers a donné des produits de qualités particulières : les porcelaines de Bayeux, estimées des chimistes; les compositions de Beauvais, 1850 (536); les porcelaines de M. Barré-Russin, à Orchamps (Jura).

On a modifié la composition des pâtes de la porcelaine dure de diverses manières, tantôt pour imiter le marbre statuaire, tantôt pour obtenir une poterie plus économique en diminuant l'élément argileux. On a trouvé dans la première voie les pâtes de M. Kühn, celle de Nymphenbourg; on a découvert de même la belle matière qu'on nomme *parian* en Angleterre, *paros* chez nous, que presque tous les potiers du Staffordshire reproduisent en quantités considérables, et que la manufacture de Creil a reproduite depuis l'Exposition de 1851.

En augmentant le dosage du feldspath, on rend fragiles et cassantes, trop vitreuses en un mot, des poteries d'usage auxquelles on enlève une grande qualité.

Des kaolins colorés naturellement ont fourni des poteries

545. — Fabrication des boutons en pâte de porcelaine, par M. Chamberlin, à New-York. (*Brev. d'inv.*, t. LXII, p. 119; 15 octobre 1844.)

546. — Machine à frapper les boutons de porcelaine, par M. Bapterosses, à Paris. (*Brev. d'inv.*, 2e série, t. VIII, p. 258; 14 mai 1846.)

547. — Four chauffé à la houille et servant à cuire les objets en porcelaine, principalement les boutons, par M. Bapterosses, à Paris. (10 mai 184 .)

nouvelles : c'est ainsi que se sont produites, en 1847 (528), les poteries roses de M. Lecoq.

L'introduction de la terre à porcelaine dans des poteries de jardinage a permis d'atteindre une finesse de pâte assez séduisante pour donner une grande vogue aux produits de M. Follet.

On a trouvé des avantages analogues dans l'emploi de certaines matières pour des glaçures. On sait, depuis le commencement de ce siècle, que le borax et l'acide borique communiquent des qualités précieuses aux vernis dans lesquels ils entrent : une fusion brillante, une grande dureté, un accord parfait avec la pâte rendue plus dure et plus sonore.

Les glaçures au plomb, bien altérables, et par cela même bien dangereuses, ont été repoussées, et si, dans tous les pays, elles n'ont pas disparu, c'est que l'habitude et la pauvreté des habitants militaient pour elles ; de louables efforts ont été faits ; un jour ou l'autre nous les verrons couronnés de succès.

Plusieurs idées neuves ont amené, pour la porcelaine, de nouvelles applications. La lithophanie, née en Allemagne, fille d'un Français, M. de Bourgoing, 1827 (528), a pris, dans la manufacture de Berlin, le caractère des objets d'art, et le principe qui leur a donné naissance, modifié, en France encore, par M. du Tremblay, 1843 (539), a fait créer en faveur de la manufacture de Rubelles une intéressante industrie, celle des *émaux ombrants*.

On a pu voir à Londres les poteries de M. Lecoq, des porcelaines lithophaniques et des faïences de Rubelles.

On sait enfin comment la fabrication des boutons en pâte céramique s'est transformée sous l'influence de M. Bapterosses, 1846 (546 et 547) ; cette industrie, d'origine étrangère (544), est aujourd'hui toute française. Les transactions auxquelles elle donne lieu maintenant ne s'exercent plus en Angleterre que sur des produits exportés par nous.

APERÇU SUR L'AVENIR DES ARTS CÉRAMIQUES.

L'exposé que nous venons de présenter comme l'expression des progrès réalisés pendant ces quarante dernières années dans la fabrication des poteries, permet de se faire une idée de ce qu'étaient les différentes industries qui s'y rapportent vers 1810 et de ce qu'elles sont aujourd'hui. On a pu remarquer que toute l'action utile pour améliorer les produits céramiques doit être partagée, pendant cette période, entre trois puissances : l'Angleterre, la France et les pays allemands.

Nous ne parlerons ici que des pays européens ; nous ne voudrions rien dire, dans le tableau que nous venons de tracer, des progrès réalisés en Chine et au Japon, ces pays, où, depuis des temps immémoriaux, on fabrique avec une grande habileté la poterie la plus perfectionnée, la porcelaine dont ils furent le berceau. Nous croyons qu'on nous accordera que nulle part la transformation des produits et leur amélioration n'ont été plus profondes qu'en France ; un dernier coup d'œil rétrospectif sur les années qui nous séparent de l'époque de 1810 nous en fournira la preuve évidente. Cette circonstance ne nous paraît pas tenir à ce que nous avons pu suivre avec plus de facilité chez nous que partout ailleurs la marche des arts céramiques ; elle s'explique très-simplement par l'état de médiocrité dans lequel nos terres de pipe, la seule poterie à la portée de la majeure partie des consommateurs, étaient restées stationnaires, tandis qu'en Angleterre, depuis les travaux de Wedgwood, cette fabrication s'était transformée d'une manière complète en des cailloutages de qualités très-remarquables. Quant à l'Allemagne proprement dite, la fabrication de la porcelaine dure était beaucoup plus répandue, même à l'usage des masses, que dans tout autre pays, et l'on ne s'était pas encore préoccupé de la fabrication des faïences fines qui devaient être bientôt fabriquées dans les provinces rhénanes.

Les progrès réalisés en France dans la fabrication de poteries fines à pâte opaque tirent presque tous leur origine d'Angleterre. Introduite d'abord sur les bords du Rhin, cette fabrication avait pénétré chez nous ; les terres de pipe françaises, fabriquées pour la première fois par Potter, vers l'époque de la paix d'Amérique, sortirent d'assez bonne qualité d'abord des fabriques de Montereau, dirigées par un Anglais du nom de Hall ; les fabriques de Paris, de Choisy-le-Roi, de Chantilly et de Creil, puis de Valentine, négligèrent leurs produits ; la pâte devint de moins en moins cuite, pour épargner le combustible, et la glaçure de plus en plus fusible et tendre ; ces éléments défectueux ne constituèrent bientôt plus qu'une poterie honteusement médiocre, sale et d'un très-mauvais usage. Une seule manufacture, celle de Sarreguemines, conserva la bonne qualité de ses produits, et, par conséquent, sa réputation.

Dans ces circonstances, vers 1824, se placent les publications de M. de Saint-Amans sur les produits anglais recueillis et examinés par lui pendant plusieurs voyages en Angleterre. D'après M. Brongniart, les premiers essais datent, d'une manière authentique, de 1824, 1827, 1829, 1830. A cette époque, les établissements de Creil, de Montereau, de Choisy-le-Roi, de Toulouse, d'Arboras, de Bordeaux et de Longwy, ou n'existaient pas ou n'avaient rien produit d'analogue à ce que nous nommons improprement en France *porcelaine opaque*. C'est donc aux idées répandues par M. de Saint-Amans et aux premières notions publiées par lui, qu'il est juste d'attribuer l'élan que prit, dans notre pays, la fabrication de ces poteries. Nous pouvons, dans nos Expositions, en suivre le développement pour ainsi dire pas à pas, et les voir si mauvaises en 1829, si médiocres encore en 1834, meilleures en 1839, devenir, dès 1844, presque irréprochables sous le rapport des qualités ou extérieures ou intérieures.

Mais, si l'idée, pour ainsi dire théorique, appartient à

M. de Saint-Amans, c'est à la fabrique de Montereau, puis bientôt après à celle de Creil, qu'on doit la réalisation pratique de l'idée, c'est-à-dire la véritable introduction industrielle de la poterie dite en France porcelaine opaque.

L'introduction en France de cette poterie doit être aussi considérée comme l'un des résultats les plus heureux de l'influence salutaire de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale; par ses publications, par ses médailles, par ses prix, elle a fixé l'attention des fabricants, et nous lui devions cet éloge qu'on la voit toujours, en vigie dévouée, prête à signaler tout danger qui menacerait nos manufactures.

Aujourd'hui, la fabrication des cailloutages, qui a toujours été mise en pratique dans des établissements considérables, est exercée dans plusieurs centres importants; et c'est à cette circonstance, nous devons le constater, que sont dues la rapidité des progrès et la persévérance avec laquelle le succès a été poursuivi. La difficulté des transports, le bas prix de ces produits a forcé chaque producteur à se placer dans un centre bien éloigné, de manière à se mettre à la portée des consommateurs sans avoir à redouter une concurrence ruineuse ou par trop menaçante. Nous verrons plus loin combien est différente, sous ce rapport, l'organisation anglaise.

Grâce à ces précautions, la plupart de nos fabriques de cailloutages, assurées du placement de leurs produits, montées avec des capitaux suffisants, débarrassées d'une rivalité qui n'aurait d'autre effet que d'amener sans nécessité des baisses de prix malencontreuses, sont dans un état assez prospère.

Les conditions d'existence des manufactures de porcelaine dure sont bien différentes; la fabrication de cette dernière poterie n'a reposé, jusqu'à présent, que sur des capitaux restreints disséminés dans plus de quarante fabriques, qui, pour la plupart, n'ont eu qu'une existence éphémère, et

qui passent de main en main. La cuisson de la porcelaine à la houille, lorsque toutes les conditions de réussite auront été bien étudiées, doit permettre un jour ou l'autre, et ce jour n'est peut-être pas très-éloigné, de grouper autour des mines de houille les manufactures de porcelaine. Le déplacement progressif des fabriques et la concentration inévitable de la fabrication dans de grands établissements changeront radicalement, sans doute, les conditions d'existence de ces manufactures ; et vraisemblablement alors des recherches plus suivies, des directions de plus en plus intelligentes, ajouteront encore aux mérites déjà si grands de la fabrication de la porcelaine française.

La Manufacture de Sèvres, dont le nom se trouve lié, comme on a pu le voir, à tous les progrès réalisés dans la fabrication des poteries, servirait de type à ces établissements, tout en poursuivant son but d'utilité générale ; car, principalement au point de vue de l'application des beaux-arts à l'industrie, elle conserve sa raison d'être ; fidèle à sa haute mission, elle pratiquera les saines doctrines de l'art, servant de guide au goût public, ne se laissant jamais égarer par lui, et supérieure, de l'aveu même de leurs représentants, aux manufactures que les puissances étrangères peuvent lui opposer, elle demeurera, pour les fabricants français, une école essentiellement utile par ses productions, par son musée, par son enseignement public ;

Par ses productions qui, sortant de plus en plus du nombre des objets de curiosité, circulant au milieu des masses, répandant de bons modèles, excitent l'émulation du producteur, et rendent plus exigeants vis-à-vis de lui les consommateurs plus éclairés ;

Par son Musée céramique, exposition universelle et permanente ouverte à tous, que l'Angleterre imite en ce moment dans Marlborough-House.

Le Musée français de Sèvres a pu s'enrichir, chaque année, grâce à la munificence de l'État et de la liste civile ; il

s'enrichit aussi par les présents des cours étrangères et des savants voyageurs. Dès à présent, il forme une collection que rien ne saurait égaler, dans les plus grands États du monde civilisé.

Le nouvel enseignement technique commencé si brillamment au Conservatoire des Arts et Métiers par M. Ebelmen, et si prématurément interrompu, sera, nous l'espérons, repris un jour, au grand avantage de tous les arts céramiques.

Il ne faut pas penser que les services que Sèvres rend au commerce soient simplement la conséquence forcée de la subvention qu'elle reçoit, et qu'elle ne puisse être utile qu'à la condition d'être onéreuse. Des établissements comme ceux dont nous parlons peuvent certainement recueillir des bénéfices, et la masse de nos produits y gagnerait en qualité comme en beauté. Croit-on que les grands établissements, comme Saint-Gobain, Cirey, Baccarat et Saint-Louis, en pleine prospérité, ne font pas, de temps à autre, quand le moment l'exige, des sacrifices considérables pour ajouter quelque chose à leur réputation? Et qui oserait dire que ces sacrifices momentanés ne sont pas profitables en retour aux établissements assez sages pour se les imposer? Les exemples que nous citons, l'art de faire la glace, celui de fabriquer le cristal, si brillants dans l'Exposition française, prouvent ce que peut, en France, une forte organisation commerciale : on ne fait bien qu'en faisant beaucoup, et, pour faire plus, il faut faire mieux. Rien ne permet de supposer que la fabrication de la porcelaine, appuyée sur des capitaux considérables réunis dans des mains habiles, doive avoir une existence éphémère, et ne puisse espérer un avenir aussi prospère, aussi brillant, aussi certain, que celui des manufactures que nous venons de nommer.

Dans les conditions présentes, la fabrication des poteries donne lieu presque partout à un commerce considérable ; le travail de statistique générale commencé dans toute l'é-

tendue de la France permettra, dans quelques années, d'établir exactement la situation de toutes les industries qui sont exercées sur son sol. Les seules données un peu positives qu'on possède aujourd'hui concernent notre commerce d'exportation et d'importation. D'après ces données, le poids des produits exportés, depuis 1827, aurait augmenté dans des proportions considérables, car ils seraient entre eux, pour 1827, 1840 et 1850, comme les nombres 1,000, 1,595 et 4,166.

Malgré cette proportion croissante, que l'Angleterre elle-même ne peut offrir, l'Angleterre occupe le premier rang quant à l'importance commerciale de la fabrication céramique : en 1850, d'après le relevé fait officiellement par l'Administration anglaise, son exportation a porté sur 75,939,818 pièces de poteries de toutes sortes (earthenwares of all sorts), représentant une valeur de 25 millions. L'Amérique, la Suède, la Norwége, l'Italie, les villes anséatiques, la Toscane, et, dans l'intérieur des terres, l'Autriche, ont offert aux produits des fabriques anglaises des débouchés assez considérables pour que l'exportation, qui n'était, en 1832, que de 11,474,125 francs, dépasse cette année le chiffre que nous venons de donner.

La fabrication se trouve à peu près circonscrite dans la même localité, dans une partie du Staffordshire que, pour cette raison, l'on appelle *Poteries*. On compte dans cet arrondissement, sur une étendue d'environ un myriamètre, 144 fabriques de cailloutages, grès cérames, porcelaine tendre, occupant plus de 60,000 individus de tout sexe et de tout âge.

La ville principale est Burslem ; les autres lieux qui sont les plus remarquables par leurs manufactures de poteries sont, en allant du nord au sud, Goldenhill, Longport, Newport, Stanley, Cobridge, Shelton, Stoke-upon-Trent, et enfin, jusqu'à l'extrémité méridionale, le village récent d'Etruria, fondé par Wedgwood en 1770.

Plusieurs cours d'eau, le canal du grand Tronc, le canal

de Newcastle, traversent ce canton et mènent au pied même des fabriques les bateaux qui déchargent les matériaux et chargent les poteries fabriquées.

Certes, de tels éléments de succès doivent assurer pour longtemps un avenir prospère.

Nous avons vu ce qu'étaient les poteries destinées aux usages domestiques il y a moins de cent ans; nous avons dit que la faïence commune avait en partie disparu devant les terres de pipe, et celles-ci devant les cailloutages anglais. Que deviendra cette fabrication? Nous croyons probable que, dans un avenir qui n'est peut-être pas éloigné, les cailloutages, à leur tour, perdront de leur importance devant les porcelaines dures, la seule poterie par excellence pour les objets de service.

Même en France, l'existence des manufactures de faïence fine pourrait être menacée par toute crise commerciale entravant l'entrée de l'acide borique. L'introduction de cet acide et celle du borax dans les glaçures des faïences furent l'une des causes principales de l'amélioration de ces poteries, et si, contre notre attente, l'appel fait par la Société d'Encouragement ne pouvait être entendu, si, d'une part, on trouvait impossible de se passer d'acide boracique, si, d'autre part, on n'arrivait pas à se créer d'autres sources capables de suppléer à celles de Toscane, l'intérêt des consommateurs pourrait demander une mesure qui conduirait à leur ruine plusieurs de nos fabriques aujourd'hui florissantes.

Quoi qu'il doive advenir, nous engagerions les fabricants, s'ils nous consultaient à cet égard, à diriger tous leurs efforts vers l'amélioration de la porcelaine dure. La question de bon goût dans la forme et dans la décoration assure à leurs productions une préférence marquée; qu'ils cherchent à la conserver et qu'ils se préoccupent dès aujourd'hui de la lutte que leurs produits auront peut-être à soutenir plus tard sur les marchés étrangers; qu'ils n'oublient pas que d'autres pays que les nôtres possèdent à la fois de grandes richesses en combustibles minéraux et tous les

matériaux propres à la fabrication de la porcelaine dure.

Sous le rapport de l'économie, de la main-d'œuvre, du bon marché des matières premières, les événements qui se préparent en Chine sont peut-être de nature à donner aux porcelaines leur plus grande extension, en rendant libre un pays qui, convenablement exploité, peut conquérir et conserver le monopole de la fabrication.

En Europe, d'ailleurs, de nombreux gîtes de kaolins sont exploitables, et quantité d'argiles blanches et légèrement ferrugineuses associées à des roches granitiques suffisamment fondantes peuvent donner à bas prix des porcelaines communes d'un usage supérieur à toutes les autres poteries opaques.

Quant aux porcelaines tendres, réservées pour longtemps encore exclusivement aux objets de décoration, elles ne sauraient guère espérer un développement industriel considérable; elles peuvent, d'ailleurs, avoir à lutter un jour, à cause de leurs prix élevés, avec les faïences, qu'un façonnage facile et peu coûteux doit ramener avantageusement à leur point de départ, l'ameublement et la décoration monumentale. Ces dernières pourront alors apparaître avec des qualités nouvelles qu'elles n'eussent probablement jamais possédées, si, par leur destination dernière, elles n'étaient devenues d'un usage domestique.

LISTE DES RÉCOMPENSES DÉCERNÉES PAR LE JURY INTERNATIONAL.

La première exposition universelle qu'il y ait jamais eu, l'Exposition de Londres, doit marquer dans les fastes de l'industrie humaine. Les jugements portés par les jurés internationaux doivent donc rester comme l'expression fidèle et calme du résultat du concours ouvert à tous. Le Travail qui précède nous paraîtrait donc incomplet, s'il n'était terminé par la liste des récompenses telle que la Commission royale d'Angleterre l'a proclamée.

XXVe CLASSE.

NATIONS	NOM DE L'EXPOSANT.	OBJETS RÉCOMPENSÉS.
	MÉDAILLES DE CONSEIL.	
Royaume-Uni..	H. Minton et Compagnie...	Nouvelle application ; beauté du dessin.
France.....	Manufacture de Sèvres.	Art élevé
	MÉDAILLES DE PRIX.	
Royaume-Uni..	S. Alcock et Compagnie.....	Porcelaine tendre anglaise.
France.....	J. F. Bapterosses.....	Boutons. (Approb. spéciale.)
Portugal.....	Basto, Pinto et Compagnie.....	Porcelaine.
Bavière.....	Manufacture royale de Bavière.....	Idem.
Prusse.....	Manufacture royale de Berlin...	Idem.
France.....	M. de Bettignies.....	Idem. (Approb. spéciale.)
Royaume-Uni..	T. et R. Boote.....	Vases de parian.
Idem.....	J. Bourne....	Grès cérame.
Idem.....	W. R. Copeland, M. P. Alderman..... .	Porcelaine statuaire très-remarquable.
Danemark....	Manufacture royale de Copenhague..... .	Porcelaine.
Royaume-Uni..	T. Dimmock.....	Cailloutages.
Idem..... ..	J. Finch....	Baignoires.
Autriche.....	Fischer-Moritz.	Porcelaine.
France.....	J. M. Gille.....	Idem.
Royaume-Uni..	S. Green et Compagnie.....	Vases à l'usage des chimistes.
France.....	Jouhanneaud et Dubois.....	Porcelaine.
Indes.....	Poterie de Madras.....	Terre cuite.
France	M. Mansard.....	Grès cérame.
Royaume-Uni..	T. J. et J. Mayer.....	Cailloutages.
Idem.....	Meigh fils et Compagnie.....	Idem.
Idem.....	John Ridgway et Compagnie.....	Idem.
Idem.....	J. Rose et Compagnie.....	Porcelaine tendre anglaise.
Saxe.....	Manufacture royale de Saxe.....	Porcelaine.
Russie	Manufacture impériale de Saint-Pétersbourg.	Idem.
Prusse..... ..	Strahl Otto.....	Cailloutages.
France.....	Le baron du Tremblay.....	Émaux ombrants.
Autriche.....	Manufacture impériale de Vienne..	Porcelaine.
Prusse..	Villeroy et Boch.....	Grès.
Royaume-Uni..	T. Wedgwood et fils.....	Cailloutages.
	MENTIONS HONORABLES.	
France...	Alluaud aîné.....	Porcelaine.
Prusse.....	C. E. et F. Arnoldi.....	Idem.
France.....	C. Avisseau	Faïence de Palissy.
Royaume-Uni.	J. Bell et Compagnie.....	Cailloutages.
Idem..	E. Challinor..	Idem.
Idem.....	Chamberlain et Compagnie.....	Porcelaine.
Turquie..... ..	Manufacture de Constantinople..... ...	Idem.
Royaume-Uni.	J. Edwards et fils.....	Vases.
Autriche	C. Fischer.....	Porcelaine.
France.....	Gorsas et Périer.	Idem

NATIONS.	NOM DE L'EXPOSANT.	OBJETS RÉCOMPENSÉS.
	MENTIONS HONORABLES (suite).	
Royaume-Uni..	G. Grainger et Compagnie	Porcelaine.
Autriche	Haidinger frères	Idem.
France	E. Honoré	Idem.
Royaume-Uni..	W. S. Kennedy	Lettres en porcelaine.
Idem.	Keys et Mountford	Parian.
Idem.	J. Lee	Lettres.
Idem.	Marsh-James	Bustes et vases.
Prusse	Veuve J G. H. Mattschass et fils	Cailloutages.
France	H. J. Nast	Porcelaine.
Idem.	Petit-Jacob	Idem.
Royaume-Uni..	F. et R. Pratt et Compagnie	Cailloutages.
Idem.	Sharpe frères et Compagnie	Terre du Derby.
Idem.	W. Southorn et Compagnie	Pipes à fumer.
Prusse	Tielsch Carl et Compagnie	Porcelaine.
Royaume Uni..	G. Wood	Vases de jardins.
Suisse	Ziégler-Pellis	Terre cuite.

On voit par ce relevé que la France, malgré d'assez nombreuses absences, s'est trouvée dignement représentée dans l'industrie céramique; elle compte parmi les récompenses: 1 grande médaille de première classe, 2 médailles de deuxième classe avec mention spéciale, 4 médailles de deuxième classe, 6 mentions honorables.

Pour l'Angleterre, le succès a été plus complet : 1 grande médaille de première classe, 12 médailles de deuxième classe, 13 mentions honorables.

Que nos fabricants ne voient dans ce résultat qu'un motif d'émulation; surtout qu'ils ne redoutent point la comparaison, soit par crainte, soit par modestie; qu'ils répondent *tous* à l'appel qui leur sera fait pour 1855, et, chez eux, ils seront les premiers, comme l'Angleterre, chez elle, s'est montrée la première.

II.

Rapports faits à la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale.

I. — *Rapport fait, au nom du Comité des Arts chimiques, sur le procédé de cuisson de la porcelaine dure avec la houille, employé par M. Vital Roux, de Noirlac.*

Messieurs, M. Vital Roux, fabricant de porcelaine à Noirlac, près Saint-Amand (Cher), a soumis à l'examen de la Société le procédé qu'il emploie et qui consiste à se servir de houille au lieu de bois pour opérer la cuisson de la porcelaine dure. Le simple énoncé de ce procédé suffit pour en faire apprécier toute l'importance. Tout le monde sait, en effet, qu'à valeur calorifique égale le bois est partout en France à un prix beaucoup plus élevé que la houille, et que la disproportion entre la valeur commerciale des deux combustibles devient énorme dans le voisinage des bassins houillers. Toute industrie dans laquelle on arrive, sans altérer la qualité des produits, à remplacer la chaleur de combustion du bois par celle de la houille, réalise donc un grand progrès économique, surtout quand la valeur du combustible consommé est un des éléments les plus importants du prix de revient.

Avant de décrire la méthode de M. Vital Roux, nous devons exposer en quelques mots l'état où il a trouvé la question.

De nombreux essais de cuisson de la porcelaine dure avec la houille ont été faits à Lille en 1785 et 1786, pendant douze à quinze mois. Le Musée céramique de Sèvres possède une soucoupe bien cuite et bien blanche qui provient d'une de ces opérations; mais il ne paraît pas qu'il en soit résulté de procédé tout à fait pratique. L'inégalité

de cuisson dans les diverses parties du four, les taches produites par les cendres de houille qui pénétraient dans les étuis, et surtout la coloration de la porcelaine en jaune par la fumée, paraissent être les causes qui ont fait abandonner ces essais.

Les résultats récemment obtenus en Allemagne paraissent plus satisfaisants. M. Kühn, directeur de la célèbre manufacture de Meissen, en Saxe, emploie, depuis quelques années, pour cuire la porcelaine dure, un mélange de 3 parties de lignite et 1 partie de houille. Les seuls renseignements que nous ayons sur ce mode de cuisson sont ceux consignés dans le *Traité des Arts céramiques* de M. Brongniart, t. II, p. 374. Nous manquons, du reste, de détails étendus sur la conduite du feu, sur les avantages et les inconvénients du procédé; mais il est bon de remarquer que la houille n'entre que pour un quart dans le combustible consommé. Il ne paraît pas, au surplus, que ce mode de cuisson ait été employé ailleurs qu'à Meissen.

Les poteries grossières, les faïences fines, les porcelaines tendres à vernis plombifère se cuisent aisément avec la houille; mais en France aucune manufacture de porcelaine dure n'employait le combustible minéral lorsque M. Vital Roux a découvert son procédé.

Hâtons-nous de le déclarer, le problème de la cuisson de la porcelaine dure avec la houille nous paraît résolu aujourd'hui de la manière la plus simple et la plus heureuse.

Le four à porcelaine actuel, marchant au bois, a, comme on le sait, la forme d'une tour ronde surmontée d'une calotte sphérique et d'une cheminée. Une voûte en briques, établie à une certaine hauteur au-dessus du sol du four, le sépare en deux chambres; celle inférieure porte le nom de *laboratoire du grand feu;* la chambre supérieure est ce qu'on appelle le *globe* ou *dégourdi.* Une cheminée et des carneaux pratiqués dans la voûte font communiquer les

deux étages du four. Ces appareils ont souvent des dimensions considérables. Le combustible se place dans des foyers extérieurs appelés *alandiers*, plus ou moins nombreux, mais toujours disposés à égale distance les uns des autres autour de la base du four. Dans le roulement au bois, les bûchettes recouvrent la bouche supérieure de l'alandier, de telle sorte que l'air appelé par le tirage est obligé de les traverser de haut en bas pour pénétrer dans le four avec tous les produits de la combustion. La combustion a lieu ici à *flamme renversée* et sans grille; ce sont les bûchettes, toutes de même longueur, que l'ouvrier dispose parallèlement les unes aux autres sur l'alandier, qui divisent l'air et le mélangent avec les produits de la combustion du bois.

C'est dans l'étage inférieur, qui reçoit directement la flamme des alandiers, que l'on cuit la porcelaine recouverte de son émail. Les pièces de porcelaine sont renfermées dans des étuis ou cazettes en terre réfractaire, se recouvrant les unes les autres de façon à former des piles verticales qui vont du sol à la voûte du four et ne laissent entre elles que de faibles intervalles pour le passage de la flamme. Le globe ou étage supérieur reçoit la porcelaine venant des ateliers de façonnage; elle y subit une première cuisson qui lui donne un peu de solidité, la rend absorbante et permet de l'émailler avec facilité.

Dans le procédé à la houille, tel que M. Vital Roux l'a fait connaître, aucune modification n'a été apportée à la disposition intérieure des fours, non plus qu'au mode d'enfournement; seulement le nombre des alandiers a été augmenté : tel four qui n'avait que quatre alandiers a dû en recevoir six. Un four de $5^{m},67$ de diamètre intérieur, qui marchait au bois avec six alandiers, en a dix dans le roulement à la houille. Les alandiers sont toujours extérieurs au four, mais ils sont disposés d'une manière toute différente des alandiers au bois. Un cendrier profond, communiquant avec l'intérieur par un conduit souterrain, amène

l'air sous une grille chargée de houille. La combustion n'a plus lieu comme avec le bois, à flamme renversée, mais bien d'une manière analogue à ce qui se passe dans les fours à réverbère.

Le procédé de M. Vital Roux se trouve déjà décrit dans le *Bulletin* de la Société du mois d'avril dernier, p. 177, avec le plan d'un des fours de la manufacture de Noirlac. Votre rapporteur se contentera donc de consigner ici quelques circonstances et les résultats de la fournée cuite sous ses yeux les 6, 7 et 8 juin dernier.

Le four n° 1, que l'on a mis en feu le 6 juin à 2 heures de l'après-midi, a $6^m,67$ de diamètre intérieur; le laboratoire du grand feu a $4^m,83$ de hauteur, du sol à la clef de voûte; le four a dix alandiers.

Pendant les trois premières heures de cuisson, on ne jette de la houille sur la grille de chaque alandier que tous les quarts d'heure; les intervalles compris entre deux charges consécutives deviennent de plus en plus courts; enfin, à partir de la quatorzième heure jusqu'à la fin de la cuisson, le chargement des grilles se fait simultanément toutes les deux minutes et demie; la quantité de houille introduite à la fois dans chaque alandier ne dépasse pas un kilogramme et demi.

On a commencé à voir de la flamme, dans le dégourdi, douze heures après le commencement de la cuisson; le feu donne constamment de la fumée : elle est noire et très-abondante au moment de la charge; vers la fin de la cuisson, son intensité diminue beaucoup.

On a continué le feu toute la journée du 7 et la nuit du 7 au 8 juin. Le 8, à 6 heures du matin, on tire les premières montres : celle de devant est presque cuite, celle de derrière est un peu moins avancée; toutes les deux sont blanches.

A 10 heures du matin, on tire de nouveau des montres : la cuisson est convenable et bien égale; on cesse le feu.

La cuisson a duré quarante-quatre heures; on a consommé 214 hectolitres ou 14,980 kilogrammes de houille de Commentry : la consommation varie, d'après M. Vital Roux, entre 205 et 230 hectolitres.

Le défournement a donné des résultats très-satisfaisants; la porcelaine était généralement belle et d'une bonne teinte : il ne m'a pas été possible de rencontrer dans la fournée une seule pièce décidément jaune; quelques-unes étaient d'un ton sensiblement gris.

Toutes les piles de cazettes étaient restées en place; la cuisson était bien égale dans les diverses régions du four, dans le haut comme dans le bas des piles.

Les cazettes ne sont pas vitrifiées à l'extérieur, ainsi que cela arrive dans les fours chauffés au bois, en raison de la nature alcaline des cendres entraînées par le courant d'air; cette circonstance seule devra diminuer notablement les frais d'entretien des cazettes.

L'encastage exige des soins particuliers; il faut éviter que les cendres de la houille ne pénètrent dans les étuis : les pièces mal encastées présentent des taches d'un jaune brunâtre, dues au fer contenu dans les cendres de la houille; on évite ce défaut par un colombinage soigné.

On doit aussi prendre, pour le dégourdi, quelques précautions spéciales; il est essentiel que les pièces à dégourdir soient encastées dans le globe avec autant de soin qu'au grand feu : les pièces dégourdies en *charge*, c'est-à-dire hors des cazettes et en contact direct avec l'atmosphère du four, se déforment toutes considérablement au grand feu; on dirait que quelque principe entraîné par la fumée a imprégné la pâte et l'a rendue plus fusible : c'est là un phénomène fort singulier dont on trouvera peut-être la cause par l'analyse comparative des pièces dégourdies avec et sans le contact de la fumée.

M. Vital Roux a reconnu de plus que la teinte grise de quelques-unes des pièces défournées provenait d'un dégourdi

enfumé; un dégourdi trop faible donne lieu à des bouillons ou des *cloques* quand la pièce passe au grand feu.

Quelques pièces de porcelaine de Sèvres, que M. Vital Roux a bien voulu cuire dans son four en les plaçant en divers points de son étendue, ont toutes donné de bons résultats. La porcelaine était d'une très-belle teinte et tout à fait comparable aux plus beaux échantillons des fournées faites au bois, à la Manufacture de Sèvres. Aucune des dix pièces disséminées dans le four ne présentait de traces de jaune ou d'enfumage.

On voit que, sous le rapport de la qualité des produits, de l'égalité de cuisson, l'emploi de la houille ne laisse rien à désirer. Nous allons maintenant en comparer les résultats économiques à ceux de l'ancien procédé. Cette comparaison se fera avec une grande facilité, puisque les mêmes fours peuvent être employés sans modification notable à l'intérieur, quand on substitue la houille au bois.

Le four n° 1, de Noirlac, consomme en moyenne, par fournée, 220 hectolitres de houille ou 16,500 kilogrammes, lesquels, à raison de $1^{f},80$ par hectolitre rendu au four, représentent une somme de 396 francs.

Le même four consommait, par fournée, 120 stères de bois à 7 francs l'un, 840 francs.

L'économie sur le combustible est donc de 444 francs ou de 53 pour 100 environ du prix du bois consommé dans l'ancien procédé.

Cette économie peut devenir beaucoup plus considérable encore dans le voisinage des mines de houille où le prix de l'hectolitre atteint rarement 1 franc.

Si l'on compare seulement les pouvoirs calorifiques des deux combustibles, on trouve que 120 stères de bois, pesant environ 42,000 kilogrammes, ont été remplacés par 16,500 kilogrammes de houille. Un kilogramme de bois, dont le pouvoir calorifique est de 3,000 unités, a été remplacé par $0^{k},39$ de houille, dont le pouvoir calorifique (à

raison de 7,000 unités par kilogramme) ne dépasse pas 2,730 unités.

L'économie sur le nombre des calories dépensées serait donc, dans cette circonstance, d'environ 10 pour 100, abstraction faite des prix relatifs des deux combustibles.

La diminution sur le prix de revient de la porcelaine résultant de l'emploi de la houille doit varier, on le conçoit facilement, avec la position des manufactures. Admettons, en moyenne, que la valeur du bois consommé pour cuire les pièces de porcelaine le plus ordinairement employées, les assiettes par exemple, représente les 30 pour 100 du prix de revient, la réduction due à l'emploi de la houille serait, à Noirlac, d'environ 16 pour 100.

L'étude du procédé de M. Vital Roux et les expériences nombreuses faites par cet habile manufacturier pour arriver à la solution qu'il a découverte fourniront des données précieuses à la théorie des fours à porcelaine. Ce n'est point ici le lieu de développer les considérations qui se rattachent à cette question ; contentons-nous de faire remarquer que le chargement de la houille, à de très-courts intervalles et en petite quantité à la fois sur la grille de chaque alandier, paraît être une condition indispensable à la bonne cuisson de la porcelaine. L'excès d'air qui entre dans le four par toutes les portes des alandiers à la fois, au moment du chargement de la grille, expulse une grande quantité de fumée noire et maintient dans l'atmosphère du four un excès d'oxygène qui paraît indispensable pour que la porcelaine ne jaunisse pas en s'imprégnant de matières charbonneuses. Il en est de même dans la cuisson au bois, pendant la durée de ce qu'on appelle le *poste*. On sait que pendant cette partie de la cuisson, les ouvriers font tomber, à de courts intervalles, dans l'alandier, tout le bois qui le recouvre. La bouche supérieure de l'alandier se trouve découverte, un grand volume d'air pénètre dans le four et en

chasse une fumée noire et abondante. Les fabricants sont unanimes pour affirmer que, sans cette opération, la porcelaine serait généralement jaune et enfumée; pendant les dernières heures de cuisson, on cesse d'agiter le bois et de découvrir l'alandier; une fois, en effet, que l'émail a commencé à fondre, la pâte de la porcelaine ne peut plus s'imprégner de fumée.

On a pu apprécier, par les détails consignés dans ce Rapport, les avantages économiques du procédé de cuisson de la porcelaine avec la houille. L'adoption générale de ce procédé amènera, comme conséquence forcée, le déplacement de la fabrication de cette poterie. Il faut, en effet, au moins sept à huit parties de houille pour cuire une partie de porcelaine; on conçoit, d'après cela, qu'il sera beaucoup plus économique de transporter les pâtes toutes préparées vers les mines de houille qne de faire arriver la houille près des carrières de kaolin. Les manufactures de porcelaine viendront se grouper autour des mines de houille, à côté de tant d'autres ateliers industriels dont les conditions d'existence ont été radicalement changées quand ils ont pu remplacer le bois par le combustible minéral. La cuisson de la porcelaine avec la houille, le déplacement progressif des manufactures et la concentration inévitable de la fabrication dans de grands établissements amèneront sans doute une réduction notable dans les prix déjà modiques de la porcelaine; mais il est à désirer que les fabricants français se préoccupent, dès à présent, de la lutte que leurs produits auront peut-être à soutenir plus tard sur les marchés étrangers. N'oublions pas que d'autres pays que le nôtre possèdent à la fois de grandes richesses en houille et tous les matériaux propres à la fabrication de la porcelaine dure.

Le Conseil, appréciant la haute importance du procédé qui lui a été soumis, décerne à M. Vital Roux la médaille d'or.

II. — *Rapport fait, au nom du Comité des Arts chimiques, sur un procédé relatif à la marbrure du verre et des pâtes céramiques, inventé par M. Fournier.*

Les procédés de marbrure qu'on emploie pour le papier et pour les matières absorbantes n'avaient pu, jusqu'à présent, s'appliquer au verre et aux pâtes céramiques émaillées, comme la porcelaine et la faïence. M. Fournier est parvenu à réaliser ce progrès, en recouvrant ces surfaces vitreuses d'une préparation peu coûteuse, qui permet aux couleurs de s'y fixer d'une manière assez solide pour pouvoir passer ensuite à la cuisson.

Tous les procédés particuliers, à l'aide desquels on varie la forme et la couleur du marbre sur les papiers peints, s'appliquent également au marbré sur porcelaine et sur faïence émaillée. Une fois que les substances sont recouvertes par la préparation qui constitue l'invention de M. Fournier, elles se marbrent exactement de la même manière que le papier et les autres substances absorbantes; mais il est bien entendu que les couleurs, ne se fixant définitivement qu'à l'aide de la fusion, doivent être du genre de celles qui servent à peindre le verre ou les poteries, et que l'on désigne sous le nom de couleurs de *moufle* ou de *grand feu*.

Les essais de M. Fournier sur du verre, sur de la porcelaine de Sèvres, et sur la faïence émaillée ordinaire, ont donné des résultats satisfaisants. M. Fournier est parvenu également à marbrer la faïence recouverte de son émail avant la cuisson de celui-ci, de façon à ce que le même feu serve pour la fusion de l'émail et celle de la couleur.

Les procédés de M. Fournier sont expéditifs et économiques, et il y a lieu de penser qu'ils pourront être très-utilement employés pour obtenir des marbrures sur des carreaux et des pièces de faïence, sur des vitres, etc. Votre

comité vous propose de remercier l'auteur de sa communication, et d'insérer le présent Rapport dans le *Bulletin*.

III. — *Rapport fait, au nom du Comité des Arts chimiques, sur un nouveau procédé de dorure de la porcelaine, présenté par M. Grenon.*

M. Grenon, décorateur de porcelaine, rue du Faubourg-Saint-Martin, 51, à Paris, a soumis à l'examen de la Société le nouveau procédé qu'il a imaginé et mis en pratique pour dorer la porcelaine d'une manière solide et durable. Le procédé de dorure qui est généralement employé à Paris consiste, comme on sait, à mêler à l'or préparé par le protonitrate de mercure une certaine quantité de sous-nitrate de bismuth qui sert de fondant et permet au métal de se fixer, au moyen du feu, sur la surface de la porcelaine. L'or préparé par le nitrate de mercure peut s'appliquer en couches extrêmement minces, en sorte que cette dorure est peu coûteuse; mais, en revanche, elle a très-peu de solidité et ne résiste pas à l'usage. L'or obtenu par le sulfate de protoxyde de fer donne une dorure plus solide, mais aussi moins économique.

Différents procédés ont été employés pour rendre la dorure plus durable sans en augmenter beaucoup le prix. M. Rousseau pose une première couche de platine mêlé de fondant, puis une couche mince d'or sur le platine. Ce procédé donne une dorure solide, mais qui, à l'usage, ne conserve pas une belle teinte, la couleur de l'or étant modifiée par celle du platine qui apparaît par suite de l'usure.

Le procédé de M. Grenon consiste dans l'application successive de deux couches d'or, chacune avec un fondant particulier et dans des proportions différentes. La première couche est cuite à une température élevée; on la polit avec du grès, puis on applique par-dessus une couche mince d'or au mercure, préparée et cuite comme à l'ordinaire.

Cette dorure se brunit avec facilité et prend un bel éclat; nous avons constaté qu'elle résistait à des frottements par des corps durs qui altèrent profondément la dorure ordinaire.

La dorure de M. Grenon emploie $0^{gr},425$ (8 grains) par douzaine d'assiettes à filets d'une ligne de largeur; le prix des assiettes en est augmenté de 6 francs par douzaine.

La dorure ordinaire de Paris emploie seulement la moitié de l'or indiqué ci-dessus; elle se paye 4 francs par douzaine d'assiettes.

La dorure de M. Grenon mérite d'être recommandée au public pour sa solidité et son éclat. L'élévation de son prix se justifie par la grande quantité d'or employée, par les doubles frais de posage et de cuisson.

Votre comité vous propose, Messieurs, de remercier M. Grenon de sa communication et d'insérer le présent Rapport au *Bulletin*.

IV. — *Rapport fait, au nom du Comité des Arts chimiques, sur le fer contre-oxydé de M Pâris.*

Différents moyens ont été employés déjà pour préserver le fer contre l'action si destructive de l'air et de l'eau; l'application d'un autre métal en couche mince à la surface du fer a été, jusqu'à présent, la base de tous ces procédés de préservation. C'est en vue de ce but qu'ont été fabriqués le fer étamé, le fer plombé, et, plus récemment, le fer zingué.

On peut garantir également le fer contre l'oxydation en le recouvrant d'une couche vitreuse fondue à sa surface par l'action du feu, et c'est ce procédé que M. Pâris, de Bercy, a suivi pour préparer les objets qu'il a soumis à votre examen, et dont les formes et les destinations sont très-variées: appareils divers d'économie domestique, tuyaux en tôle, capsules pour les laboratoires de chimie, feuilles à rebords

pour la couverture des édifices, telle est l'indication des principaux usages auxquels M. Pâris se propose d'appliquer le fer recouvert d'un fondant vitreux. Votre comité a dû examiner si le fer préparé par le procédé de M. Pâris présentait les conditions de solidité, de résistance et de durée annoncées par l'auteur.

Le fondant que M. Pâris applique sur le fer est un véritable verre transparent qui laisse bien voir la couleur du métal. Le nom de *fer émaillé* ne convient donc pas à ce nouveau produit que M. Pâris appelle *fer contre-oxydé*. La glaçure est étendue avec régularité et ne laisse à découvert aucun point du métal, circonstance fort importante, s'il s'agit d'empêcher l'oxydation : elle résiste au choc et ne se fendille ni n'éclate quand on l'expose à l'action directe du feu. Trois fois nous avons fait rougir le fond d'une capsule en fer contre-oxydé jusqu'à ramollissement de la glaçure, puis nous l'avons plongé dans l'eau froide. Ce n'est qu'à la troisième expérience que quelques points du verre se sont détachés du métal par écaillage.

Aucune fissure ou tressaillure ne s'est produite pendant cette épreuve.

Nous attribuons principalement cette propriété à ces circonstances que les ustensiles sont recouverts d'une couche vitreuse sur les deux faces ; l'absence d'un contre-émail est une des causes qui contribuent, aussi bien que la composition de la matière elle-même, à faciliter le tressaillage des divers émaux que l'on a appliqués jusqu'ici à la surface des ustensiles en fonte.

Les acides même concentrés et chauds n'attaquent que d'une manière presque insensible le fer contre-oxydé.

Il n'en est pas de même des liqueurs alcalines. Nous avons fait bouillir, pendant deux heures environ, une faible dissolution de potasse dans une capsule en fer contre-oxydé ; la liqueur renfermait en solution de la silice et de l'acide borique en quantités appréciables.

Nous pouvons conclure de ce qui précède que le fer contre-oxydé de M. Pàris présente les conditions de résistance et d'inaltérabilité annoncées par l'inventeur. L'emploi de ce nouveau produit nous paraît, en conséquence, susceptible d'applications avantageuses. Il peut se substituer au fer étamé pour un grand nombre d'usages domestiques. La glaçure dont il est recouvert ne se fendille ni n'éclate sous l'action du feu; elle se nettoie avec grande facilité, et présente cet avantage de ne donner aucun goût métallique aux aliments. Plusieurs ustensiles de cuisine dont on se sert journellement depuis plusieurs mois ont parfaitement résisté à l'usage; nous pouvons donc en recommander l'emploi tout à la fois comme commode et salubre.

Il est à désirer que M. Pàris puisse prochainement faire connaître au public le prix des objets confectionnés par lui. La matière vitreuse qu'il emploie paraît pouvoir se fabriquer à bas prix; elle se pose au tamis sur le fer. Les objets se cuisent à deux feux dans un four approprié à cet usage et dont la température ne dépasse pas le rouge-cerise. Tout semble annoncer que le prix de revient du fer contre-oxydé permettra son application économique à de nombreux usages.

On conçoit, en effet, que des vases qui joignent à la ténacité du fer la propriété d'être inattaquables par les acides, et celle non moins remarquable de résister à des changements brusques de température, pourront trouver, dans les arts industriels, des applications aussi importantes que variées. Les arts chimiques auront vraisemblablement grand avantage à substituer des vases en fer émaillé aux vases de verre, de plomb, à ceux si coûteux en platine, dans les cas nombreux où les liquides contenus dans ces vases seraient sans action sur le fondant vitreux.

Nous devons citer aussi, parmi les usages les plus importants qu'aura probablement le fer contre-oxydé, la fabrication des tuyaux pour la fumée, qui remplaceront les tuyaux

en tôle ordinaire, si altérables à l'air, surtout dans l'atmosphère des laboratoires et des fabriques.

M. Pâris avait exposé déjà du fer émaillé à l'Exposition de 1844; mais il ne paraît pas qu'il ait réalisé industriellement, dans les cinq années qui ont suivi, l'application de cette invention nouvelle, qui fit alors peu de sensation. C'est M. Jacquemin, de Morez (Jura), qui en a fait le premier emploi en grand pour la fabrication des cadrans d'horloges, confectionnés auparavant en cuivre émaillé. Les cadrans de M. Jacquemin présentent deux couches de matière vitreuse : l'une, qui recouvre immédiatement le fer, est analogue au fondant vitreux de M. Pâris; la seconde est un véritable émail stannifère. Ce même procédé a été appliqué avec succès, par M. Jacquemin, à la fabrication d'indicateurs pour les rues, les routes, à des échelles pour mesurer la hauteur des eaux, et les pièces qu'il a envoyées à l'Exposition de 1849 sont remarquables par leurs dimensions et par leur belle exécution.

La mention que nous avons cru devoir faire ici de la fabrication de M. Jacquemin n'ôte rien au mérite remarquable des travaux de M. Pâris, dont les produits nous paraissent dignes de tout l'intérêt qu'ils ont excité lors de la dernière Exposition.

Nous proposons au Conseil de remercier M. Pâris de son intéressante communication et d'insérer le présent Rapport au *Bulletin*.

V. — *Rapport fait, au nom du Comité des Arts chimiques, sur les procédés employés par M. Bapterosses pour la fabrication des boutons en pâte céramique.*

La fabrication des boutons en pâte céramique est une industrie toute récente; il y a douze ans environ, elle prenait naissance en Angleterre. M. Prosser, le premier inventeur,

avait concédé l'exploitation de ses brevets à deux manufactures célèbres, celle de M. Minton et Cie, à Stoke-upon-Trent, et celle de MM. Walter Camberlain et Cie, à Worcester.

Les indications que nous allons donner sur la fabrication par le procédé *Prosser* nous permettront d'apprécier toute l'importance des progrès que les inventions de M. Bapterosses ont introduits dans cette nouvelle industrie.

Dans le procédé *Prosser*, la pâte formée généralement d'éléments fusibles, tels que le feldspath et le phosphate de chaux, afin de donner au bouton cuit une translucidité suffisante, était moulée tout à fait sèche. On lui donnait le liant indispensable pour le moulage et le maniement des boutons moulés à l'aide d'un corps gras chauffé à une douce chaleur avec la pâte. La poudre préparée était moulée à l'aide de petites machines à balancier qui frappaient les boutons un à un. Après le moulage, ils étaient placés à la main sur des rondeaux en terre cuite et encastés dans des manchons que l'on superposait dans les fours où l'on cuit la porcelaine tendre à la manière anglaise. La cuisson des boutons s'opérait, dans ces fours, à feu intermittent de la même manière que celle des porcelaines qu'on y plaçait en même temps.

Les procédés dont M. Bapterosses est l'inventeur, diffèrent radicalement, à plusieurs égards, des procédés anglais; leur invention remonte à 1843. M. Bapterosses, mécanicien distingué et connu déjà par plusieurs inventions utiles, conçut l'idée d'une machine qui pût mouler à la fois, par un seul coup de balancier, un grand nombre de boutons. Cette idée était réalisée dès l'année suivante, et M. Bapterosses prit, le 4 novembre 1844, un brevet d'invention pour une presse pouvant frapper cinq cents boutons à la fois; il s'occupa ensuite des autres parties de la fabrication qui étaient tout à fait étrangères à ses occupations antérieures. Après des essais variés, il arriva à trouver la

composition des pâtes dont il se sert encore aujourd'hui et les procédés de cuisson si ingénieux dont il nous reste à rendre compte.

M. Bapterosses fabrique deux qualités de boutons : les boutons dits *agate* et les boutons *strass*.

La pâte à boutons *agate* est composée d'une petite portion de phosphate de chaux et de feldspath lavé aux acides pour le débarrasser de l'oxyde de fer. La pâte des boutons *strass* est composée de feldspath pur; une petite quantité de lait mélangée à la pâte lui donne le liant nécessaire pour quelle puisse se mouler après une dessiccation convenable. Une seule presse peut mouler, comme nous l'avons dit, jusqu'à cinq cents boutons à la fois, et l'ouvrier qui la dirige peut frapper, en moyenne, deux ou trois coups par minute. En tombant de la presse, les boutons viennent se ranger d'eux-mêmes sur une feuille de papier maintenue par un cadre en fer rectangulaire, d'où, par un tour de main très-simple et très-ingénieux, comme nous l'indiquerons tout à l'heure, ils se trouvent placés sur la plaque de terre qui sert à leur cuisson.

Les fours qui servent à la cuisson des boutons sont ronds ou rectangulaires; mais le principe de leur construction est le même dans les deux cas. Le foyer est central comme dans les fours à cristal. Un certain nombre d'arches se partagent l'espace à l'entour du foyer, et chacune d'elles reçoit six ou sept moufles superposés. La flamme s'élève du foyer jusqu'à la voûte du four, pour redescendre dans chacune des arches, et en circulant tout à l'entour des moufles jusqu'à des carneaux placés à la partie inférieure et qui vont se réunir dans une cheminée centrale. Les fours ronds de M. Bapterosses ont soixante moufles. Les fours rectangulaires n'en ont que vingt-huit. Ils peuvent rester en feu plusieurs mois consécutifs sans avoir besoin de réparations.

Chacun des moufles peut recevoir une plaque en terre

réfractaire de la même dimension que la feuille de papier sur laquelle se sont rangés les boutons au sortir de la presse. Quand la plaque est rouge, l'ouvrier vient poser dessus la feuille de papier recouverte de boutons. Le papier brûle et les boutons se trouvent rangés sur la plaque de terre rouge dans la disposition symétrique qu'ils avaient au moment du moulage. Les plaques sont remises au four, elles y restent pendant dix minutes environ, temps suffisant pour la cuisson. On retire la plaque, on enlève d'un coup de râble les boutons qui la recouvrent, et comme elle a conservé presque toute sa chaleur, elle peut servir immédiatement à une nouvelle opération.

Un four de soixante moufles, qui peut cuire en vingt-quatre heures cinq cents masses de boutons, brûle dans le même temps environ 6,000 kilogrammes de houille. Un ouvrier est attaché à chaque rangée de moufles et travaille pendant douze heures consécutives.

Nous pourrions citer également, comme perfectionnements accessoires de l'invention de M. Bapterosses, les moulins dont il se sert pour le broyage des matières premières, les instruments tels que la tournette qui servait à la manœuvre des plaques, les appareils pour recevoir les boutons cuits. Tous les procédés imaginés par M. Bapterosses portent avec eux un caractère d'ingénieuse simplicité qui fait le plus grand honneur à l'esprit d'invention de leur auteur.

En introduisant dans la pâte des boutons différents oxydes métalliques, M. Bapterosses obtient des boutons de couleur teints dans la masse. On a préparé des boutons bleus de nuances diverses avec l'oxyde de cobalt seul ou mélangé d'oxyde de zinc, des verts de diverses nuances avec l'oxyde de chrome, des gris avec l'oxyde de nickel, des bruns avec le chromate de fer, etc.

Nous devons signaler également la fabrication des boutons peints par impression qui prend chaque jour un nouveau

développement. Des cylindres d'acier gravés permettent d'obtenir le transport de la couleur sur un papier d'impression sans fin. L'impression s'effectue par des moyens aussi simples que rapides sur des boutons collés préalablement sur une feuille de papier. Quant à la cuisson des couleurs, elle s'opère dans des fours analogues à ceux qui servent à la cuisson des boutons blancs, c'est-à-dire à vue et à feu continu et par des moyens tout à fait semblables à ceux décrits plus haut. Mais ici la température atteint à peine le rouge-cerise, tandis qu'elle s'élève jusqu'au blanc dans les fours à cuire les boutons.

Mentionnons encore ici, comme dignes de remarque, les machines pour piquer les cartes servant à l'encartage des boutons. L'appareil dont on se sert pour appliquer rapidement des filets d'or autour des boutons, mérite aussi d'être signalé pour son élégance et sa simplicité.

M. Bapterosses emploie, dans son établissement de la rue de la Muette, faubourg Saint-Antoine, plus de sept cents personnes; quatre cents femmes sont employées au dehors pour l'encartage des boutons. Cette dernière opération est la seule qui ne se fasse pas par voie mécanique; aussi l'encartage coûte-t-il 48 à 50 centimes par masse, c'est-à-dire en moyenne les 30 pour 100 du prix de la masse des boutons blancs.

Les moyens perfectionnés qu'emploie M. Bapterosses et la concurrence qui s'est élevée entre ses produits et ceux qui sont obtenus par les procédés anglais ont amené une baisse considérable sur les prix de vente, et en même temps un accroissement très-grand dans la consommation. Les prix se sont abaissés de 8 francs la masse encartée (prix de 1845) à 1f,75 (prix de 1851). La fabrication de M. Bapterosses atteint aujourd'hui de huit cents à mille masses de boutons par jour, y compris cent cinquante masses de boutons imprimés; ces derniers au prix moyen de 4 francs la masse

La supériorité des procédés inventés et mis en pratique par M. Bapterosses sur les procédés anglais a amené un résultat des plus honorables pour l'industrie française. La fabrication des boutons a cessé complétement aujourd'hui en Angleterre, et les cessionnaires du brevet *Prosser* achètent maintenant à M. Bapterosses les boutons qu'ils vendent dans ce pays.

Votre comité des arts chimiques, appréciant l'importance de l'industrie dont M. Bapterosses a doté le pays, en même temps que la haute et persévérante habileté dont il a fait preuve dans ses recherches, vous propose d'accorder toute votre approbation à ses procédés, de le remercier de sa communication, et d'insérer le présent Rapport dans le *Bulletin* avec la description des fours dont il est l'inventeur.

VI. — *Rapport fait, au nom du Comité des Arts chimiques, sur divers procédés inventés par M. de Saint-Amans pour le perfectionnement des arts céramiques.*

M. de Saint-Amans, dont le nom est bien connu de toutes les personnes qui s'intéressent aux progrès des arts céramiques en France, a soumis, il y a quelques mois, à la Société, un nouveau procédé de son invention pour imprimer sur la porcelaine ou sur d'autres matières. Il a demandé, à cette occasion, que la Société d'Encouragement voulût bien se faire rendre compte de l'ensemble des travaux exécutés par lui pour l'avancement des arts céramiques pendant le cours de sa longue carrière. Votre comité des arts chimiques s'est associé à ce vœu, et, tout en me chargeant de vous rendre compte de la nouvelle communication de M. Saint-Amans, il a pensé qu'il conviendrait de rappeler brièvement les titres de ce laborieux inventeur à l'estime publique.

Les premiers travaux de M. de Saint-Amans, sur l'art

céramique, remontent à 1811. En 1818, il cédait à la Manufacture de Sèvres le droit d'user d'un procédé de moulage de son invention, dont les résultats, constatés par de nombreuses expériences, avaient paru complétement satisfaisants. Il commençait bientôt après, dans le même établissement, une série d'essais sur la fabrication des faïences fines dures et des grès-céramcs fins. Les résultats de ces essais ont été assez importants pour qu'on soit en droit d'en conclure qu'ils ont eu une influence capitale sur le développement de cette branche de l'industrie céramique en France.

La faïence proprement dite est, comme on sait, une poterie dont la pâte est ordinairement colorée et facile à rayer au couteau, et dont la glaçure est un véritable émail opacifié par l'oxyde d'étain. Cette sorte de poterie a été remplacée en grande partie, dans la consommation, par un autre produit à pâte blanche et fine, à vernis transparent. Les premières *faïences fines*, appelées aussi *terre de pipe*, présentaient un biscuit médiocrement dur et dense; leur vernis, très-chargé d'oxyde de plomb, était facile à rayer au couteau et se fendillait très-rapidement, en sorte que ces poteries se salissaient et se détérioraient au bout de peu de temps. Les Anglais ont perfectionné considérablement la fabrication des faïences fines. L'introduction du kaolin et du *cornish-stone* (pegmatite partiellement décomposée) dans les pâtes a donné des biscuits doués d'une plus grande dureté, d'une plus grande densité. On a introduit, dans la couverte, du feldspath, du carbonate de chaux, du borax, et l'on a pu diminuer considérablement la proportion de l'oxyde de plomb employé auparavant. La cuisson des biscuits et des couvertes s'est opérée à des températures plus élevées. On a obtenu ainsi des poteries d'un bel aspect, résistant bien aux chocs et aux changements de température, et ne tressaillant pas par l'usage. La fabrication des faïences fines dures est arrivée aujourd'hui, en Angleterre, à un point remarquable de perfection.

A l'époque de la paix générale, en 1815, la différence était grande entre les faïences fines anglaises et les produits similaires français. Les premières étaient déjà des faïences fines dures à vernis solide et résistant. La France ne possédait encore que des fabriques de terre de pipe. Nous avons fait, depuis, d'immenses progrès, et, si nous avons à envier encore à nos voisins leur puissante industrie et leurs débouchés si considérables, nous avons bien peu de chose à apprendre d'eux sous le rapport de la solidité, de la beauté de la matière, et même du prix de revient du produit.

M. de Saint-Amans paraît être le premier qui ait fait, en France, des essais pour la fabrication des faïences fines anglaises; il les a entrepris à la Manufacture de Sèvres, grâce au concours et aux encouragements de l'homme illustre qui la dirigeait alors, et qui s'est associé avec tant de zèle et de succès à tous les progrès réalisés dans notre industrie céramique, dès les premières années de ce siècle. Personne n'était donc mieux à même que M. Alex. Brongniart d'apprécier les résultats obtenus par M. de Saint-Amans, et leur influence sur le développement de l'industrie. Voici en quels termes il s'exprimait, comme Rapporteur du jury de l'Exposition des produits de l'industrie en 1839 :

« Les premiers essais publiés et bien constatés de la fabrication, en France, des faïences fines anglaises, à pâte sonore et dense et à couverte dure (dites *iron-stone* et *porcelaine opaque*), et même de la porcelaine tendre anglaise, nous paraissent dus à M. de Saint-Amans; les registres et collections de la Manufacture de Sèvres, les *Bulletins* de la Société d'Encouragement reportent ces essais à 1824. En 1827, M. de Saint-Amans mit, à l'Exposition des produits de l'industrie, des pièces d'essai assez nombreuses qui firent beaucoup d'effet et lui valurent une médaille de bronze. Au 1er janvier 1829 et au 1er janvier 1830, M. de Saint-Amans mit, aux Expositions des manufactures royales, un grand

nombre de pièces de cette sorte de faïence et de grès qu'il avait fabriquées dans la Manufacture de porcelaine de Sèvres, sous les yeux et presque avec le concours des chefs d'atelier et du directeur de cet établissement. Or, dans ce temps, les établissements de Creil, de Montereau, de Choisy, de Toulouse, d'Arboras, de Bordeaux, ou n'existaient pas ou n'avaient encore rien produit de semblable.

» C'est un fait rappelé dans les rapports du jury de l'Exposition de 1834.

» On doit donc au moins présumer que c'est à tout ce qu'a dit et écrit M. de Saint-Amans, à tout ce qu'il a fait de bon et de mauvais, à tout ce qu'il a déposé à Sèvres et montré aux Expositions publiques, qu'on doit l'essor qu'a pris la fabrication de la faïence à couverte dure, de la porcelaine opaque, du grès-cérame, etc.

» Nous bornons ici l'énoncé de notre opinion sur M. de Saint-Amans, nous n'avons pas à juger les produits auxquels il a pu concourir depuis 1834, puisqu'il n'est pas exposant; mais il est dans les attributions, dans les devoirs même du jury de faire l'histoire des progrès de l'industrie qu'il est chargé d'apprécier : or le concours de M. de Saint-Amans au perfectionnement des poteries que nous allons examiner est un point important dans l'histoire de l'introduction de ce genre de fabrication en France. »

Le Rapporteur de votre comité pourrait se dispenser de rien ajouter à cette appréciation si compétente et si remplie d'autorité. Il doit cependant signaler à la Société M. de Saint-Amans comme le fondateur de la grande fabrique de Bordeaux, conjointement avec M. David Johnson. Un traité qui nous a été communiqué établit toute la part qui revient à M. de Saint-Amans dans l'établissement de cette industrie nouvelle.

La fabrication de la faïence fine est maintenant une de nos industries les plus solides; elle commence à donner lieu à un mouvement d'exportation considérable. La valeur des pro-

duits exportés s'est élevée, en 1850, à plus de 180,000 fr., tandis qu'elle atteignait à peine 6,000 francs en 1827.

M. de Saint-Amans a communiqué à plusieurs reprises à la Société d'Encouragement les résultats de ses recherches, et le *Bulletin* de la Société renferme un grand nombre de Notices intéressantes sur les progrès qu'il lui paraissait possible de réaliser dans plusieurs branches des arts céramiques (1).

La dernière communication de M. de Saint-Amans est relative à un nouveau procédé d'impression par la presse typographique pour la décoration des poteries. Les essais faits dans cette direction n'avaient conduit, jusqu'ici, à aucun résultat pratique. Le procédé qui continue à être usité en France et à l'étranger consiste dans l'emploi d'une planche gravée en cuivre ou en acier; la couleur est placée d'abord dans le creux de la gravure, d'où elle passe sur une feuille de papier joseph humecté, et de celle-ci, par un décalquage, sur la poterie qu'il s'agit de décorer. M. de Saint-Amans emploie, au contraire, des planches en relief qu'il reproduit indéfiniment au moyen de clichés, et à l'aide desquelles il imprime sur un papier convenablement préparé. Les impressions sont ensuite transportées sur la poterie à la manière ordinaire.

Nous ne croyons pas devoir indiquer ici la préparation des huiles dont se sert M. de Saint-Amans pour mêler avec ces couleurs, afin qu'elles s'appliquent convenablement sur la planche typographique pour passer ensuite sur le papier d'impression; M. de Saint-Amans en fera connaître prochainement lui-même la composition. Quant au papier d'impression, il est préparé avec une légère couche de gomme et de tapioca; il est légèrement hygrométrique et peut être imprimé longtemps d'avance sans inconvénient.

(1) Voyez *Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XVIII, p. 52; t. XXVI, p. 345; t. XXVII, p. 180; t. XXVIII, p. 15, 83, 152; t. XXIX; p. 12.

M. de Saint-Amans a appliqué ce procédé d'impression à la décoration de porcelaines et de plaques de faïence et d'émail; il réussit également bien, quel que soit l'excipient : l'or appliqué par ce procédé est d'un brillant remarquable et très-facile à brunir. Le procédé de M. de Saint-Amans paraîtra surtout avantageux pour exécuter, par impression, des lettres, des inscriptions, des ornements qui doivent être vus à distance, et qui, par conséquent, exigent beaucoup de netteté et de vigueur dans l'exécution.

M. de Saint-Amans a déjà obtenu de la Société une médaille d'argent pour un procédé qu'il avait communiqué sur des incrustations de moulage en pâte céramique dans du cristal blanc. Il a obtenu, à l'Exposition des produits de l'industrie de 1827, une médaille de bronze, et le Rapporteur, en la lui décernant, exprimait le regret que les produits exposés par M. de Saint-Amans ne fussent pas encore fabriqués industriellement, et qu'une récompense d'un ordre plus élevé ne pût pas lui être accordée.

Nous avons cru devoir, Messieurs, rappeler ces précédents avant de vous soumettre nos conclusions. Nous pensons que M. de Saint-Amans, par ses travaux persévérants, par l'influence qu'ils ont eue sur le développement de l'industrie céramique en France, mérite toute la bienveillance de la Société. L'approbation que vous donnerez aux résultats obtenus dans le cours de cette longue et laborieuse carrière en sera le couronnement et la récompense. Votre comité vous propose, en outre, de remercier M. de Saint-Amans de sa communication, et d'insérer le présent Rapport dans le *Bulletin*.

FIN DU PREMIER VOLUME.